



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 615 007 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 94103273.2

51 Int. Cl.⁵: D01F 1/10, D01F 8/00,
H01G 7/02, B01D 39/16,
D04H 1/42

22 Anmeldetag: 04.03.94

30 Priorität: 09.03.93 DE 4307398
26.06.93 DE 4321289

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.09.94 Patentblatt 94/37

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

72 Erfinder: Dahringer, Jörg
Bahnhofstrasse 36
D-86399 Bobingen (DE)
Erfinder: Groh, Werner, Dr.
Dieulefilter Strasse 7
D-35423 Lich (DE)
Erfinder: Macholdt, Hans-Tobias, Dr.
Waldstrasse 20
D-64297 Darmstadt (DE)
Erfinder: Boening, Peter
Erbacherstrasse 2
D-65197 Wiesbaden (DE)

54 Elektretfasern mit verbesserter Ladungsstabilität, Verfahren zu ihrer Herstellung, und Textilmaterial
enthaltend diese Elektretfasern.

57 Beschrieben werden Elektretfasern mit verbesserter Ladungsstabilität, die aus einem Werkstoff bestehen der
überwiegend ein fadenbildendes Polymerisat oder Polykondensat und 0,01 bis 30 Gew.-% (vorzugsweise 0,01
bis 10, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%), bezogen auf das Gewicht des Werkstoffs, organischer oder metallorga-
nischer Ladungssteuermittel, wie es in Tonern für elektrophotographische Prozesse enthalten ist, enthält, sowie
ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Ferner werden Textilmaterialien, enthaltend diese Elektretfasern, beschrieben.

EP 0 615 007 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Elektretfasern, die aufgrund eines Gehaltes an Ladungssteuermitteln eine erheblich verbesserte Ladungsstabilität aufweisen, deren Herstellung und faden- und flächenförmige Textilmaterialien, insbesondere Garne, Kabel und Vliese, die aus diesen verbesserten Elektretfasern bestehen oder diese enthalten.

- 5 Elektretfasern im Sinne dieser Erfindung sind Fasern aus elektrisch nichtleitenden Materialien, die eine aufgebrauchte elektrostatische Ladung über längere Zeit zu speichern vermögen.

Elektretfasern sind bisher hauptsächlich im Zusammenhang mit dem Problem der Feinststaubfiltration beschrieben worden. (Z.B. von Biermann, "Evaluation of permanently charged electrofibrous filters", 17. DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Denver, USA, (1982) sowie in Chemiefasern/Textilindustrie 40/92, 10 (1990/9)). Die beschriebenen Filtermaterialien unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der Materialien, aus denen die Fasern bestehen als auch bezüglich der Art und Weise wie die elektrostatische Ladung auf die Fasern aufgebracht wird.

Die elektrostatische Ladung kann durch verschiedene Methoden appliziert werden.

- So ist es möglich, Polymer-Folien auf beiden Seiten unterschiedlich elektrostatisch aufzuladen und 15 anschließend zu spalten. Man erhält hierbei sog. Split-Film-Fasern, die in der Regel als Faservlies abgelegt werden.

Weiterhin ist es bekannt, in ein starkes elektrostatisches Feld hineinzuspinnen oder die ersponnenen Fasern oder Fasererzeugnisse, Z.B. Vliese, einer elektrischen Coronaentladung, z.B. zwischen hochgespannten Spitzen oder Drähten und geerdeten Flächenelektroden, auszusetzen.

- 20 Besonders vorteilhaft ist die Aufladung durch triboelektrische Effekte, d.h. Ladungstrennung durch Reibung der Fasermaterialien mit anderen Medien, z.B. anderen Polymermaterialien, Festkörpern wie Metallflächen oder auch flüssigen oder gasförmigen Medien.

Verschiedene Faserrohstoffe wurden bisher untersucht und empfohlen um Elektretfasern mit vorteilhaften Elektreteigenschaften, wie langdauernder Ladungsstabilität, Feuchtigkeits- und Chemikalienresistenz 25 herzustellen. Dabei sollen diese vorteilhaften Eigenschaften auch bei möglichst geringen Kosten zu erzielen sein.

- Dabei haben sich Fluorpolymere wie Polytetrafluorethylen oder perfluorierte Ethylen/Propylen-Copolymere als sehr gute Elektretwerkstoffe erwiesen, die hohe Ladungsstabilität, charakterisiert durch eine Ladungs- 30 Halbwertszeit (Ladungs-Lebensdauer) von Jahren bis Jahrzehnten, mit guter Temperaturstabilität und geringer Feuchtigkeitsaufnahme vereinen. Gravierende Nachteile dieser Polymere, wie ihr hoher Preis und die großen Schwierigkeiten ihrer Verarbeitung, haben jedoch ihren Einsatz weitgehend verhindert.

Gute Resistenz gegen Chemikalien und Feuchtigkeit haben auch Elektretfasern aus Polyolefinen, wie Polyethylen und Polypropylen, oder aus Polycarbonaten. Handelsübliche Feinststofffilter bestehen aus diesen Elektretmaterialien (Chemiefasern/Textilindustrie, wie oben angegeben). Ein gravierender Nachteil 35 dieser Fasern ist die relativ geringe Ladungs-Halbwertszeit die nur in der Größenordnung von etwa einem Jahr liegt. Dies ist in der Regel ein zu geringer Zeitraum, wenn man bedenkt, daß z.B. beim Einsatz der Fasern für die Filterherstellung die Zeit von der Faserherstellung bis zur Ingebrauchnahme des Filters plus der Filter-Lebensdauer leicht über einem Jahr liegen kann.

- Schon solange Elektretfasern zur Herstellung von Feinststofffiltern empfohlen und benutzt wurden, 40 bestand daher ein stetiges dringendes Bedürfnis, einen Faserwerkstoff zu finden, der Preiswürdigkeit mit deutlich verbesserter Ladungsstabilität, Resistenz gegen Feuchtigkeit und Chemikalien, sowie gute textiltechnische und mechanische Eigenschaften in sich vereint und es sind auch bereits Vorschläge hierzu bekannt geworden.

In der US-Patentschrift 4,789,504 wird empfohlen, die Effektivität von Polypropylen-Elektretfiltern 45 dadurch zu steigern, daß dem Polymermaterial ein Fettsäure-Salz zugesetzt wird.

- Aus Journal of Electrostatics, 24 (1990) S. 283-293 ist es bekannt, daß die Temperatur, bei der unter standardisierten Meßbedingungen die Ladungsdichte eines Polyacrylat-Elektrets auf die Hälfte sinkt, von 126 auf 180 °C steigt, wenn dem Polymer ca. 10 Gew.-% Titandioxid zugesetzt wird. Dieser Zusatz hat 50 jedoch neben einer Verschlechterung mechanischer Eigenschaften eine erhöhte Feuchtigkeitsempfindlichkeit zur Folge, die einem Einsatz in Filtermaterialien entgegensteht.

Es wurde nun gefunden, daß es möglich ist Fasern herzustellen, die ausgezeichnete textile Eigenschaften und eine erheblich verlängerte Halbwertszeit der elektrischen Ladung, d.h. eine erheblich verbesserte Ladungsstabilität, aufweisen.

- Die erfindungsgemäßen Elektretfasern mit verbesserter Ladungsstabilität sind dadurch gekennzeichnet, daß 55 sie aus einem Werkstoff bestehen, der überwiegend ein fadenbildendes Polymerisat oder Polykondensat und 0,01 bis 30 Gew.-% (vorzugsweise 0,01 bis 10, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%), bezogen auf das Gewicht des Werkstoffs, organischer oder metallorganischer Ladungssteuermittel enthält.

Fasern im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Endlosfasern (Filamente) oder Stapelfasern, vorzugsweise mit Stapellängen von 0,5 bis 50 mm oder Pulpe, Spaltfasern oder Split-Film-Fasern, die auch in speziellen Ausführungsformen für spezielle Anwendungszwecke vorliegen können.

Niedrig- oder teilorientierte Elektretfasern, d.h. solche die nur wenig oder garnicht verstreckt wurden, können wie Normalfasern als Schmelzklebefaser zur Verfestigung von z.B. Vliesen eingesetzt werden; Hochschrumpf-Elektretfasern können zur Verdichtung und Verfestigung von textilen Flächegebilden, insbesondere von Vliesen eingesetzt werden.

Mehrkomponenten-Elektretfasern, können in Kern/Mantelanordnung oder auch in Seite an Seite-Anordnung vorliegen, wobei eine der Komponenten die erfindungsgemäße Elektretfaser ist.

Mehrkomponentenfasern und ihre Herstellung sind beschrieben z.B. in "Falkai, Synthesefasern", Seite 124 ff. insbes Abb 5.4.

Mehrkomponentenfasern mit einer erfindungsgemäßen Elektretkomponente können für besondere Zwecke eingesetzt werden, z.B. Seite an Seite -Fasern als selbstkräuselnde Fasern, wenn die Komponenten einen unterschiedliche Hitzeschrumpf haben; Kern/Mantel-Fasern als Klebefasern, wenn der Mantel einen relativ niedrigen Schmelzpunkt hat, oder bei entsprechender Querschnittsanordnung der Komponenten, z.B. in der Island/Sea-Anordnung, auch als Spaltfasern zur Herstellung besonders feiner Titer der Elektretfasern.

Eine weitere interessante Kern/Mantel Anordnung der erfindungsgemäßen Fasern besteht aus einem Kern aus normalem Polymerwerkstoff und einem Mantel aus Elektretwerkstoff.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Fasern mit besonders großer Oberfläche, d.h. feine Titer z.B. unter 3 dtex, insbesondere unter 2 dtex, oder multilobale Profillfasern z.B. mehrkantige oder sternförmige Profile oder beispielsweise Bändchen- oder Hantelprofile.

Die Fasern können in allen Verarbeitungszuständen, wie z.B. als Monofilamente, als Hautwerk oder Flocke, als Pulp-Aufschlammung, als lineare Gebilde wie Spinnfasergarn, Multifilamentgarn, Kabel, Sliver, oder als Flächegebilde wie Wirrvliese aus Stapel- oder Endlosfasern insbesondere Spunbonds oder Krempel- oder Kardenvliese, Gelege, Gewebe oder als Maschenware vorliegen.

Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Elektretfasern in Form von Multifilamentgarnen, Kabel und Vliesen.

Gegenstand dieser Erfindung sind sowohl die elektrisch neutralen Fasern und Faserprodukte, wie z.B. Garne, Kabel oder Vliesstoffe, als auch die elektrostatisch geladenen. Dabei ist es unerheblich ob die Ladung gezielt aufgebracht wurde (z.B. durch Coronaentladung) oder spontan durch triboelektrische Effekte entstanden ist.

Während die verbesserten elektrischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Elektretfasern im Wesentlichen auf dem charakteristischen Elektretverhalten des zu ihrer Herstellung eingesetzten Werkstoffs beruhen, ergeben sich die anwendungstechnischen Vorzüge in ihrer Gesamtheit aus der vorteilhaften Kombination elektrischer und mechanischer, und formbedingter Eigenschaften.

Der Werkstoff, aus dem die erfindungsgemäßen Fasern bestehen zeichnet sich durch eine verbesserte Ladungsstabilität aus.

Diese findet ihren Ausdruck in einem deutlich verbesserten anwendungstechnischen Verhalten bei allen Anwendungen, bei denen das Vorhandensein einer elektrostatischen Aufladung der Fasern eine positive Rolle spielt, z.B. beim Einsatz der erfindungsgemäßen Elektretfasern zur Herstellung von Staubfiltern.

Die Verbesserung der Ladungsstabilität kommt nach unserer bisherigen Erkenntnis einerseits über eine Verbesserung der Ladungshaltung, d.h. der Aufrechterhaltung eines einmal hergestellten Ladungszustands der Fasern unter Anwendungsbedingungen, und andererseits über den Effekt der spontanen Ladungsbildung durch triboelektrische Effekte, die zu einem dynamischen Gleichgewicht der Aufladung führen, zustande. In der Praxis dürften beide Effekte zusammenwirken, ggf. mit unterschiedlichen Anteilen, je nach dem, welches Polymermaterial im Faserwerkstoff überwiegend enthaltenen ist.

Der Effekt der verbesserten Ladungshaltung manifestiert sich darin, daß der Werkstoff, aus dem die erfindungsgemäßen Elektretfasern bestehen,

a) nach einer elektrischen Aufladung ein Maximum des Entladestromes bei einer Temperatur oberhalb 50 °C, vorzugsweise zwischen 100-250 °C, insbesondere zwischen 100 und 180 °C aufweist, wobei die Entladestromkurve nach Durchlaufen des Maximums wieder einen ausgeprägten abfallenden Ast aufweist, und

b) bei 25 °C eine Halbwertszeit der elektrischen Ladung von mindestens 6 Monaten hat, wobei

c) seine Ladungs-Halbierungstemperatur oberhalb 100 °C, vorzugsweise zwischen 100-250 °C, insbesondere zwischen 100 und 180 °C liegt und

d) nach einer Standard-Aufladung (einseitig geerdete Folie von 50 µm Stärke, 3 Min. einer Corona-Entladung ausgesetzt) eine Ladungsdichte von mindestens $1 \cdot 10^{-9}$ Coulomb/cm² aufweist.

Die Messung des Entladestromes des Werkstoffs erfolgt in der Weise, daß eine kreisförmige, in einem Halter eingespannte Probe einer aus dem Werkstoff hergestellten Folie einseitig mit einer Aluminiumschicht bedampft wird, mit der metallisierten Seite auf einen geerdeten Metallblock aufgelegt wird und von der freien Seite mit einer Coronaentladung 3 Min. aufgeladen wird. Danach wird die Probe abgekühlt und einige

5 Std. bei Normaltemperatur konditioniert. Anschließend wird die Entladung der Elektretprobe mit Hilfe der "Air Gap Current TSC"-Methode (beschrieben in "Electrets", Editor G.M.Sessler, in "Topics in Applied Physics", 2. Auflage, (1987), Vol. 33, S.95 ff., Springer Verlag) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 °C/min. gemessen.

Während des Aufheizens wird kontinuierlich der Entladestrom gemessen und gegen die Temperatur aufgezeichnet.

Charakteristisch für den Werkstoff ist, neben der Ladungsmenge, die Lage der Temperaturpeaks des Entladestroms und das Vorhandensein eines abfallendes Astes der Entladekurve hinter den Peaks.

Die Halbwertszeit der elektrischen Ladung ist der Zeitraum, innerhalb dessen die ursprünglich auf den Elektretwerkstoff aufgebraachte Ladung bei 25 °C auf die Hälfte abgesunken ist.

15 Unter der Ladungs-Halbierungstemperatur soll diejenige Temperatur verstanden werden, bei der, bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 °C/min, die Ladungsdichte des Werkstoffs auf die Hälfte ihres bei 25 °C geltenden Wertes absinkt.

Viele erfindungsgemäße Elektretfasern zeigen überraschenderweise einen hohen triboelektrischen Effekt, d. h. sie neigen stark dazu, sich spontan durch Wechselwirkung miteinander und mit ihrer Umgebung

20 aufzuladen. Dies führt dazu, daß z.B. ein aus diesen Fasern bestehendes oder diese Fasern enthaltendes Staubfilter auch ohne gesonderte elektrische Aufladung (z.B. durch eine Corona-Entladung) bei der Durchströmung mit Gasen (z.B. im Gebrauch) oder durch Reibung der Fasern aneinander oder an andersartigen festen Materialien spontan eine erheblich höhere elektrostatische Aufladung und damit eine wesentlich bessere Partikelabscheidung erreicht, als ein gleich aufgebautes Staubfilter aus Normalfasern.

25 Besonders überraschend ist es, daß die signifikante Verbesserung des Abscheidungsgrades von Staubpartikeln sich auch dann ergibt wenn, beispielsweise in einer Entfernung von einigen Zentimetern vom Filtermaterial, gar kein elektrostatisches Feld messbar ist.

Die leicht unter Standardbedingungen meßbare relative Verbesserung des Abscheidungsgrades $TR_{\%}$ in [%] eines Vliesstofffilters aus erfindungsgemäßen Elektretfasern gegenüber einem gleichen Filter aus Normalfasern stellt daher einen Parameter dar, der sehr gut zur Charakterisierung der Verbesserung der

30 Ladungsstabilität der erfindungsgemäßen Elektretfasern geeignet ist.

Zur Bestimmung des Faserparameters $TR_{\%}$ wird aus den zu untersuchenden erfindungsgemäßen Elektretfasern ein Vliesstoff hergestellt mit einem Flächengewicht von $100 \pm 5 \text{ g/m}^2$, einem Fasertiter von $1,7 \pm 0,2 \text{ dtex}$ und einer Dichte entsprechend einer Druckdifferenz vor und hinter dem Filter von 8-12 Pa bei

35 einer Anströmgeschwindigkeit von 20 cm/s, das aus 80 Gew.% der zu prüfenden Elektretfasern und 20 Gew.% Bikomponenten-Bindefasern besteht.

Außerdem wird ein zweites, bezüglich Flächengewicht, Fadentiter und Dichte gleiches Vliesstofffilter hergestellt, das jedoch anstelle der zu untersuchenden Elektretfasern Normalfasern (d.h. Fasern aus dem gleichen Polymermaterial aber ohne Gehalt an Ladungssteuermittel) enthält.

40 Von beiden Filtern wird der Abscheidungsgrad für Staubpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,3 bis 0,5 µm gemessen.

Ist $T(x)$ der Abscheidungsgrad des erfindungsgemäßen Filters, und $T'(x)$ der des Vergleichsfilters, so ist $T_E = \ln(1-T(x))$ und $T_V = \ln(1-T'(x))$ für x-Werte von 0,3 bis 0,5 µm, und $TR_{\%}$ ergibt sich aus der Formel

45

$$TR_{\%} [\%] = \frac{T_E \cdot 100}{T_V} - 100$$

50

Erfindungsgemäße Elektretfasern haben einen $TR_{\%}$ -Wert von mindestens 30%, vorzugsweise mindestens 50%, beispielsweise von 40 bis 60 % und/oder sie weisen die oben unter den Punkten a) bis d) angegebenen, die Ladungshaltung charakterisierenden Merkmale auf.

55 Für erfindungsgemäße Elektretfasern, die auf Basis eines Polymers mit geringer Ladungshaltung hergestellt werden, charakterisiert der $TR_{\%}$ -Wert im wesentlichen den Beitrag des triboelektrischen Effekts zur Verbesserung der Ladungsstabilität der Elektretfasern gegenüber Normalfasern.

Die Verbesserung der Ladungsstabilität korreliert naturgemäß in gewissen Grenzen mit der Konzentration des Ladungssteuermittels in dem Werkstoff der erfindungsgemäßen Elektretfasern.

Die Konzentration wird so eingestellt, daß die Fasern gegenüber herkömmlichen eine ausreichende Verbesserung der elektrischen Eigenschaften bei gleichzeitigem Erhalt guter textiltechnischer und mechanischer Eigenschaften aufweisen.

Die verbesserten elektrischen Eigenschaften ergeben sich aus der Zusammensetzung des Werkstoffs.

Der Werkstoff besteht in der Regel überwiegend aus einem Polymerisat oder Polykondensat, kann jedoch andere Polymere oder Monomere oder auch anorganische Zusatzstoffe enthalten, die üblicherweise in synthetischen Fasermaterialien zur Ausbildung spezieller Eigenschaften vorhanden sind. Als Beispiel seien nur die Mattierungsmittel genannt.

Als Polymerisate im Sinne dieser Erfindung sind nicht nur die durch Polymerisation erhaltenen hochmolekularen Verbindungen, wie z.B. Polyolefine, Polyacrylate, Polyacrylnitril u.dgl. anzusehen, sondern auch die durch Polykondensation herstellbaren, wie z.B. Polyester oder Polyamide u.s.w..

Die Polymerisate und Polykondensate, die in dem erfindungsgemäß einzusetzenden Werkstoff überwiegend enthalten sind, haben in der Regel intrinsische Viskositäten von 0,45 bis 1,2, vorzugsweise 0,6 bis 0,9 dl/g, gemessen in Dichloressigsäure bei 25 °C.

Das fadenbildende Polymerisat oder Polykondensat des erfindungsgemäß einzusetzenden Werkstoffs ist schmelzspinnbar oder lösungsspinnbar.

Aus Lösungen durch Nass- oder Trockenspinnverfahren verspinnbare Polymere gestatten den Einsatz von thermisch weniger stabilen Ladungssteuermitteln.

Eine Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff überwiegend ein fadenbildendes Polymerisat enthält aus der Gruppe der Polyolefine, der halogenierten Polyolefine, der Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polystyrol und Fluorpolymeren.

Vorzugsweise enthält ein solcher Werkstoff überwiegend ein fadenbildendes Polymerisat aus der Gruppe Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polytetrafluorethylen und perfluoriertes Ethylen/Propylen-Copolymer, insbesondere aus der Gruppe Polyethylen und Polypropylen.

Eine andere Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff überwiegend ein fadenbildendes Polykondensat enthält aus der Gruppe der Polyester, insbesondere Polyalkylenterephthalat, wie z.B. Polyethylenterephthalat, Polycarbonate, aliphatische oder aromatische Polyamide, Polyimide, Polyetherketone (z.B. PEK und PEEK), Polyarylsulfide insbesondere Polyphenylensulfid, Polyacetale und Zelluloseester, insbesondere Zellulose-2 1/2- und tri-azetat.

Erfindungsgemäße Elektretfasern aus aromatischen Polyamiden, Polyetherketonen (z.B. PEK und PEEK), und Polyarylsulfiden insbesondere Polyphenylensulfiden, erfüllen insbesondere Forderungen nach erhöhter chemischer und/oder thermischer Beständigkeit.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff überwiegend ein fadenbildendes Polykondensat aus der Gruppe der Polyester, Polyetherketone und Polyphenylensulfid, insbesondere Polyalkylenterephthalat enthält. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff überwiegend Polypropylen enthält.

Erfindungsgemäße Polypropylen- und Polyester- Elektretfäden können unter dem Gesichtspunkt der Sortenreinheit (leichte Recyclisierbarkeit) mit besonderem Vorteil im Kraftfahrzeugbau eingesetzt werden.

Der Werkstoff der erfindungsgemäßen Elektretfasern enthält ein Ladungssteuermittel, wie es in Tonern für elektrophotographische Prozesse enthalten ist.

Ladungssteuermittel für elektrophotographische Prozesse sind in großer Zahl aus der Patentliteratur bekannt.

Demgemäß enthält der Werkstoff als Ladungssteuermittel eine oder verschiedene Verbindungen aus folgenden Klassen:

Triphenylmethane; Ammonium- und Immoniumverbindungen; fluorierte Ammonium- und Immoniumverbindungen; biskationische Säureamide; polymere Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfide-Derivate; Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen; Calix(n)arene; Metallkomplexverbindungen; Benzimidazolone; oder Azine, Thiazine oder Oxazine, die im Colour Index als Pigments, Solvent Dyes, Basic Dyes oder Acid Dyes aufgeführt sind.

Vorzugsweise sind die Ladungssteuermittel in dem Faserwerkstoff überwiegend in dispergierter Form enthalten. Das bedeutet, daß der Werkstoff vorzugsweise ein mehrphasiges System darstellt, in dem das Ladungssteuermittel eine feinteilige, feste Phase bildet, die in der kontinuierlichen Phase des fadenbildenden Polymerisats oder Polykondensats fein verteilt ist.

"Überwiegend" im Sinne dieser Erfindung bedeutet, daß ein gewisser, meist geringer Anteil des Ladungssteuermittels in dem fadenbildenden Polymerisat oder Polykondensat auch echt gelöst sein kann, d.h. in molekularer Verteilung vorliegt. Die Höhe dieses Anteils richtet sich naturgemäß nach der Löslichkeit des

Ladungssteuermittel in dem Polymerisat bzw. Polykondensat.

Die Untergrenze der mittleren Teilchengröße der dispergierten Ladungssteuermittel kann an der Untergrenze kolloidaler Verteilung liegen, d.h. daß im Mittel zumindest eine Dimension der Teilchen eine Größe von etwa 1 nm aufweist.

- 5 Die Obergrenze liegt in der Regel bei etwa 20 µm.

In besonderen Fällen, z.B. bei der Herstellung der Dispersionen durch Fällungsoperationen oder durch spezielle Kristallisations- oder Mahlprozesse, können die Ladungssteuermittel auch mittlere Teilchengrößen von unter 1 nm oder über 20 µm aufweisen.

- 10 Im Einzelfall wird die Teilchengröße der einzudispersierenden Ladungssteuermittel zweckmäßigerweise so eingestellt, daß sich die optimale Ladungsstabilisierung ergibt. Selbstverständlich ist auch die (Re-)Dispergierbarkeit (d.h. das Zerteilen von eventuell aus Primärteilchen und/oder Aggregaten gebildeten Agglomeraten), und die Homogenisierbarkeit der Dispersionen angemessen zu berücksichtigen.

In der Praxis haben sich für die in die erfindungsgemäßen Elektretfasern eindispersierten Ladungssteuermittel Teilchengrößen von 0,01 bis 10 µm, insbesondere 0,03 bis 1,0 µm bewährt.

- 15 Von besonderer Bedeutung für die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Elektretfasern ist auch die Stabilität der Dispersion der darin enthaltenen Ladungssteuermittel über längere Zeiträume und/oder unter belastenden Bedingungen.

Besonders vorteilhaft ist auch eine möglichst enge Teilchengröße-Verteilung der Ladungssteuermittel in den erfindungsgemäßen Elektretfasern.

- 20 Ladungssteuermittel, die einzeln oder in Kombination miteinander in den erfindungsgemäßen Elektretfasern enthalten sind und den Fasern sehr gute Elektreteigenschaften vermitteln sind:

1.

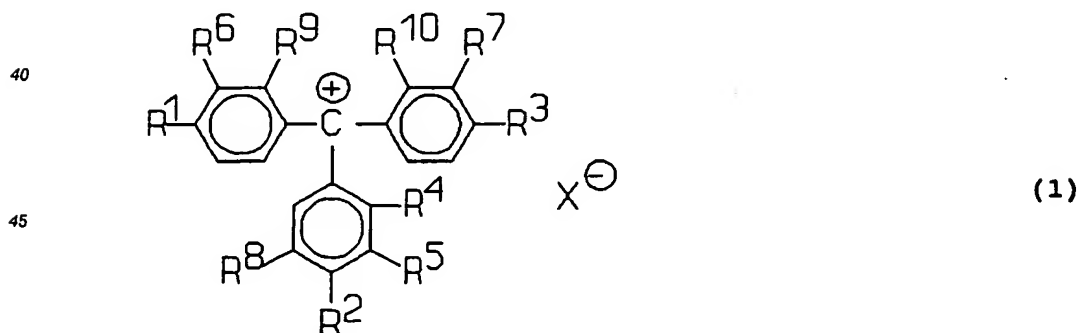
Triarylmethan-Derivate wie beispielsweise:

- 25 Colour Index Pigment Blue 1, 1:2, 2, 3, 8, 9, 9:1, 10, 10:1, 11, 12, 14, 18, 19, 24, 53, 56, 57, 58, 59, 61, 62, 67 oder beispielsweise Colour Index Solvent Blue 2, 3, 4, 5, 6, 23, 43, 54, 66, 71, 72, 81, 124, 125, sowie die im Colour Index unter Acid Blue und Basic Dye aufgeführten Triarylmethan-Verbindungen, sofern sie hinsichtlich ihrer Temperaturstabilität und Verarbeitbarkeit geeignet sind, wie beispielsweise Colour Index Basic Blue 1, 2, 5, 7, 8, 11, 15, 18, 20, 23, 26, 36, 55, 56, 77, 81, 83, 88, 89, Colour Index Basic Green 1, 3, 4, 9, 10, wobei sich wiederum ganz besonders eignen Colour Index Solvent Blue 125, 30 66 und 124.

Besonders gut geeignet ist Colour Index Solvent Blue 124 in Form seines hochkristallinen Sulfats oder des Trichlor-triphenylmethyl-tetrachloraluminats.

- 35 Weitere Beispiele für zur Herstellung erfindungsgemäßer Elektretfasern gut geeignete Ladungssteuermittel der Triphenylmethan-Reihe sind die in der DE-PS 1 919 724 und der DE-PS 1 644 619 beschriebenen Verbindungen.

Weiterhin Triphenylmethane wie beschrieben in US-A-5 051 585, insbesondere solche der Formel 1



50

worin

- 55 R¹ und R³ gleich oder verschieden sind und -NH₂, eine Mono- und Dialkylaminogruppe deren Alkylgruppen 1 - 4, vorzugsweise 1 oder 2, C-Atome haben, eine Mono- oder Di-omega-hydroxyalkylaminogruppe deren Alkylgruppen 2 - 4, vorzugsweise 2, C-Atome haben, eine ggf. N-Alkylsubstituierte Phenyl- oder Phenalkylaminogruppe deren Alkyl 1- 4, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atome hat, deren Phenalkylgruppe in der aliphatischen Brücke 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atome hat und deren Phenylkern einen oder zwei der folgenden Substituenten: Alkyl mit 1 oder 2 C-Atomen, Alkoxy mit 1 oder 2 C-Atomen und die Sulfonsäuregruppe tragen kann, bedeuten,

R² Wasserstoff ist oder eine der für R¹ und R³ genannten Bedeutungen hat,
R⁴ Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Chlor, oder eine Sulfonsäuregruppe bedeutet oder mit R⁵
zusammen einen ankondensierten Phenylring bildet,
R⁵ mit R⁴ zusammen einen ankondensierten Phenylring bildet,
5 R⁶, R⁷, R⁸ und R¹⁰ jeweils Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 oder 2 C-Atomen, vorzugsweise
Methyl bedeuten und
R⁸ Wasserstoff oder Halogen, vorzugsweise Chlor, ist und
X⁻ für ein Äquivalent eines Anions steht, insbesondere für ein Chlorid-, Sulfat-, Molybdat-, Phosphormo-
lybdat- und Borat-Anion.

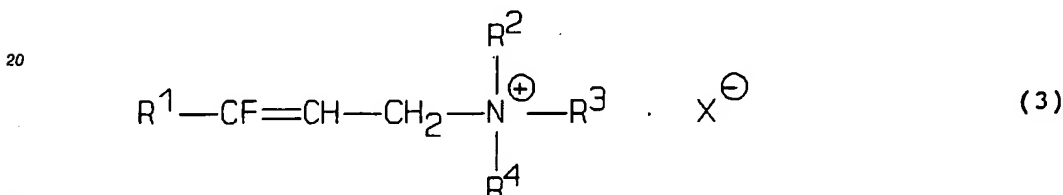
10 Besonders bevorzugt ist ein Ladungssteuermittel der Formel 1 worin R¹ und R³ Phenylaminogruppen
R² eine m-Methyl-phenylaminogruppe und die Reste R⁴ bis R¹⁰ alle Wasserstoff sind.

2.

Ammonium- und Immoniumverbindungen wie beschrieben in US-A-5 015 676.

3.

15 fluorierte Ammonium- und Immoniumverbindungen wie beschrieben in US-A-5 069 994, insbesondere
solche der Formel 3



worin

R¹ perfluoriertes Alkyl mit 5 - 11 C-Atomen,

R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Alkyl mit 1 - 5, vorzugsweise 1 - 2 C-Atomen bedeuten,

30 X⁻ ein Äquivalent eines Anions, vorzugsweise eine Tetrafluorborat- oder Tetra-Phenylborat-Anions ist.

Vorzugsweise bedeutet

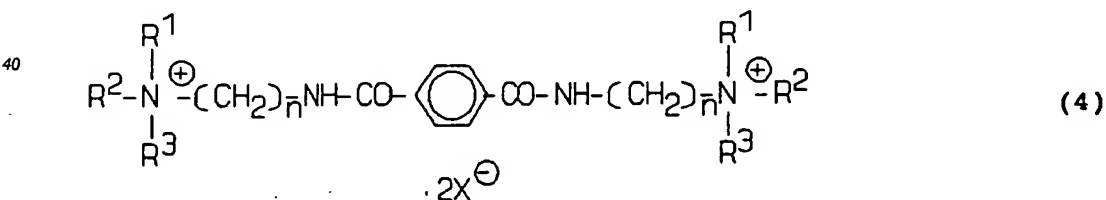
R¹ perfluoriertes Alkyl mit 5 - 11 C-Atomen,

R² und R³ Ethyl und

R⁴ Methyl

35 4.

Biskationische Säureamide wie beschrieben in PCT-A-91/10172, insbesondere solche der Formel 4



worin

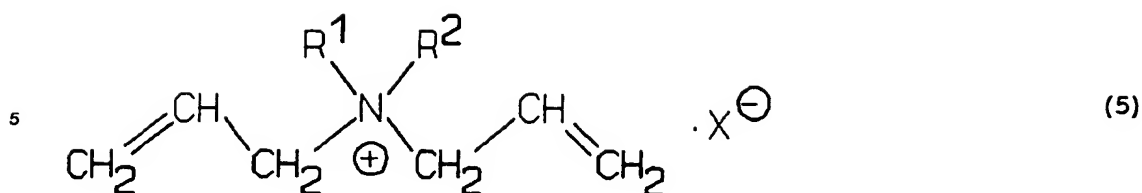
R¹, R² und R³ gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 - 5 C-Atomen, vorzugsweise Methyl sind,

n für eine ganze Zahl von 2 bis 5 steht,

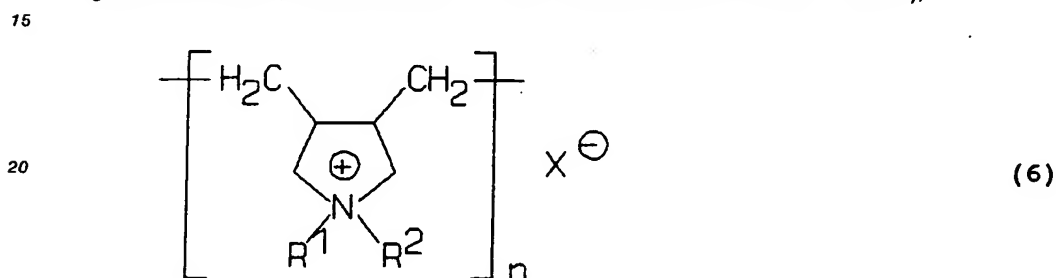
50 und X⁻ für ein Äquivalent eines Anions steht, vorzugsweise für ein Tetraphenylborat-Anion.

5.

Diallylammoniumverbindungen wie beschrieben in DE-A-4 142 541, insbesondere solche der Formel 5



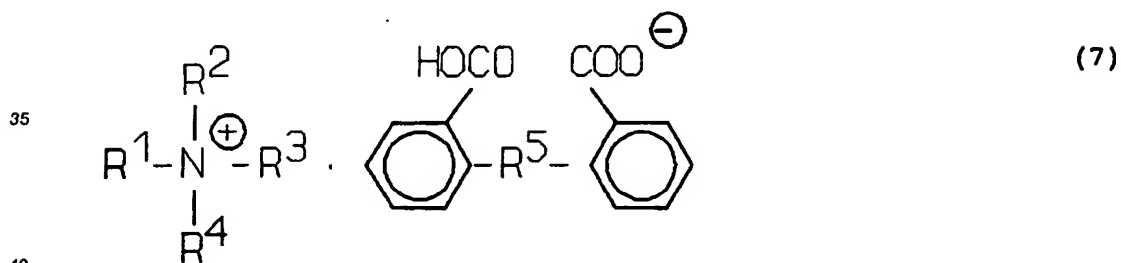
10 worin
 R¹ und R² gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1-5, vorzugsweise 1 oder 2, C-Atomen, bedeuten, insbesondere aber für Methylgruppen stehen und X⁻ für ein Äquivalent eines Anions steht, vorzugsweise für ein Tetraphenylborat-Anion steht, sowie die aus diesen erhältlichen polymeren Ammoniumverbindungen der Formel 6 (wie beschrieben in DE-A-4 029 652 oder der DE-A-4 103 610),



25 worin n einen Wert hat, der Molekulargewichten von 5000 bis 500000 entspricht. Besonders bevorzugt sind jedoch Verbindungen der Formel 6 mit Molekulargewichten von 40000 bis 400000.

6.

Arylsulfide-Derivate wie beschrieben in DE-A-4 031 705, insbesondere solche der Formel 7



worin

R¹, R², R³ und R⁴ gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1-5, vorzugsweise 2 oder 3, C-Atomen, bedeuten und

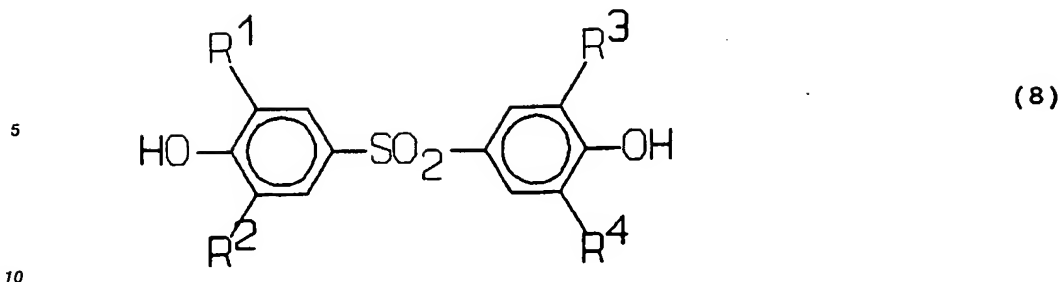
45 R⁵ einer der zweiwertigen Reste -S-, -S-S-, -SO- oder -SO₂- ist. Beispielsweise sind R¹ bis R⁴ Propylgruppen und R⁵ die Gruppe -S-S-.

7.

Phenolderivate wie beschrieben in EP-A-0 258 651, insbesondere solche der Formel 8

50

55



worin

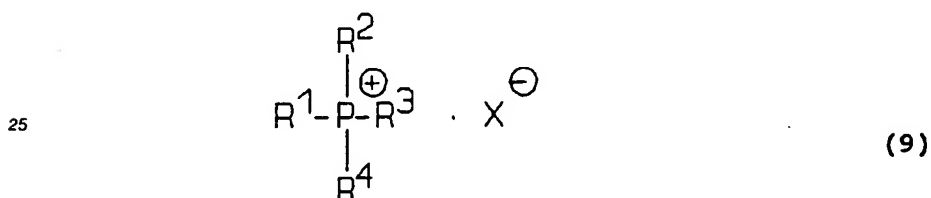
R¹ und R³ Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen und R² und R⁴ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, vorzugsweise Methyl bedeuten.

15 Als Beispiel seien genannt die Verbindungen in denen R¹ bis R⁴ Methylgruppen sind oder in denen R² und R⁴ Wasserstoff sind und R¹ und R³ für die Gruppe -CH₂-CH=CH₂ stehen.

8.

Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen wie beschrieben in US-A-5 021 473 und in US-A-5 147 748, insbesondere solche der Formeln 9

20

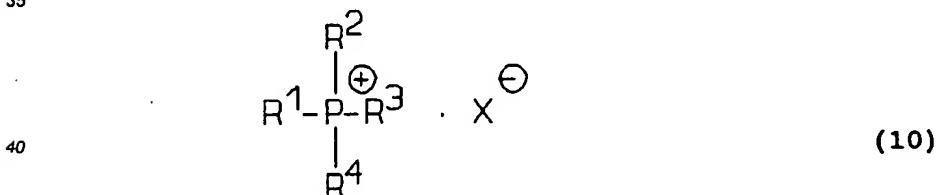


30

worin

R¹, R², R³ und R⁴ gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1-8, vorzugsweise 3 bis 6, C-Atomen, bedeuten und X⁻ für ein Äquivalent eines Anions steht, vorzugsweise für ein Halogenid-Anion und 10;

35



45

worin

R¹ ein hochfluorierter Alkylrest mit 5-15, vorzugsweise 6-10, C-Atomen, R², R³ und R⁴ Alkyl mit 3-10 C-Atomen oder Phenyl und X⁻ für ein Äquivalent eines Anions steht.

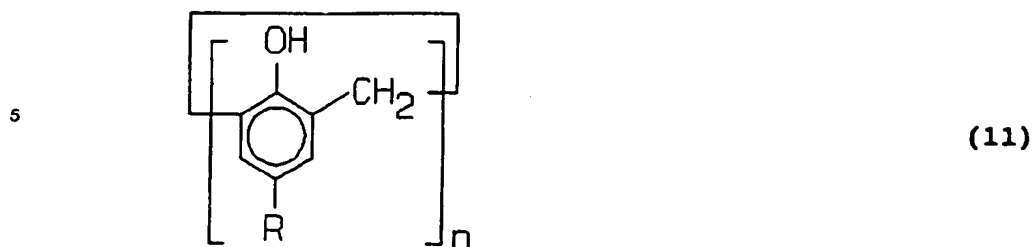
Als Beispiel für eine Verbindung der Formel 9 sei genannt Tetrabutyl-phosphonium-bromid, als Beispiele für Verbindungen der Formel 10 seien genannt die Verbindungen mit R¹ = C₈F₁₇-CH₂-CH₂-, R²=R³=R⁴= Phenyl und X⁻ = PF₆⁻ oder das Tetraphenylborat-Anion.

50

9.

Calix(n)arene wie beschrieben in EP-A-0 385 580 und wie beschrieben in EP-A-0 516 434, insbesondere solche der Formel 11

55

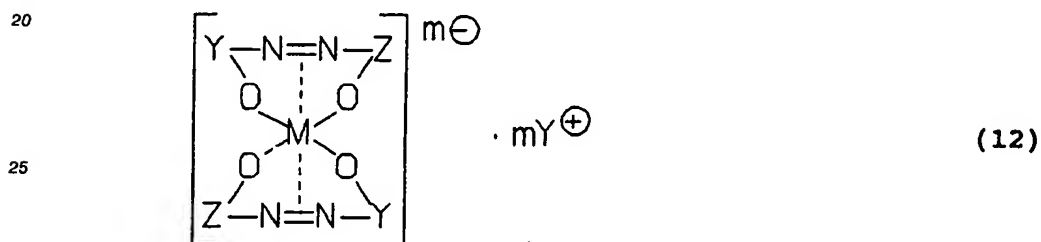


worin

R für Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Chlor, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-12 C-Atomen, Aralkyl, z.B. Benzyl oder Phenethyl, -NO₂, -NH₂, -NHR¹ oder HR¹R² steht, wobei R¹ Alkyl mit 1-8 C-Atomen, ggf. substituiertes Phenyl oder -Si(CH₃)₃ bedeuten.

10.

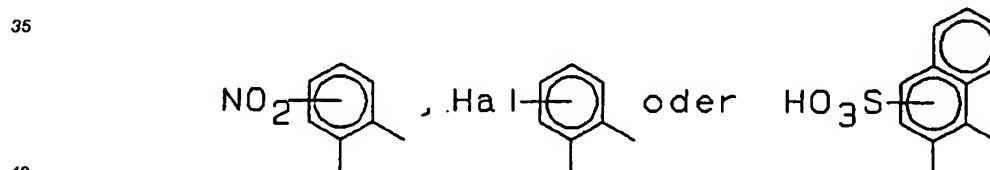
Metallkomplexverbindungen, wie Chrom-, Kobalt-, Eisen-, Zink- oder Aluminium-Azokomplexe oder Chrom-, Kobalt-, Eisen-, Zink- oder Aluminium-Salicylsäurekomplexe der Formeln 12, 13 und 14



30

worin

M ein 2- oder 3-wertiges Metallatom, vorzugsweise Chrom, Kobalt, Eisen, Zink oder Aluminium bedeutet, Y und Z für zweibindige aromatische Ringe, vorzugsweise der Formeln

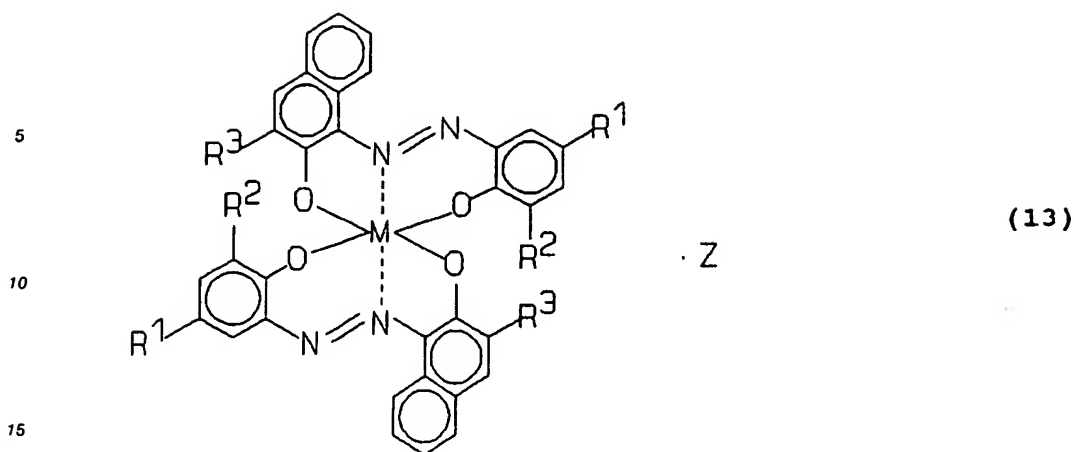


stehen, m eine der Zahlen 1 oder 2 ist und K⁺ ein Äquivalent eines Kations ist,

45

50

55



worin

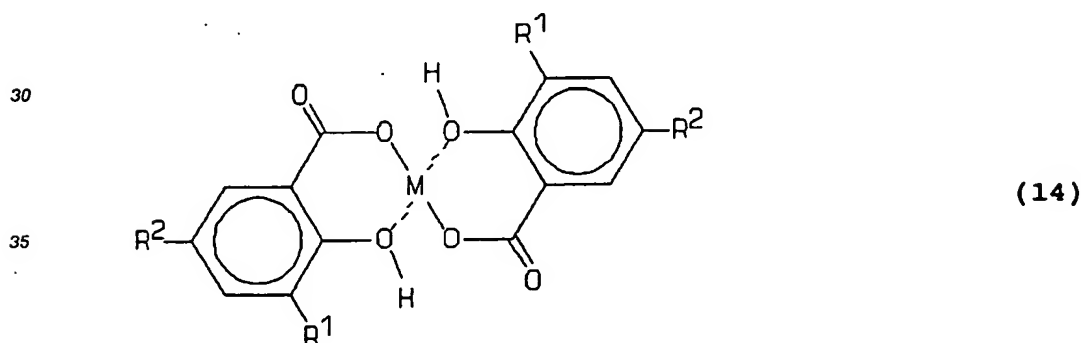
M ein 2- oder 3-wertiges Metallatom, vorzugsweise Chrom, Kobalt, Eisen,

R¹ Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Cl, Nitro oder Amidosulfonyl,

R² Wasserstoff oder Nitro,

R³ Wasserstoff, die Sulfonsäuregruppe, -CO-NH-R⁴ ist, wobei R⁴ = Phenyl, Alkyl mit 1-5 C-Atomen, das ggf. durch eine Mono-, Di- oder Trialkylaminogruppe substituiert sein kann und

Z ein Gegenions ist, das die Neutralität des Komplexes herstellt, vorzugsweise ein Proton, ein Alkali- oder ein Ammonium-Ion,



worin

M ein zweiwertiges Metall-Zentralatom, vorzugsweise ein Zinkatom,

R¹ und R² gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1-8, vorzugsweise 3-6 C-Atomen, beispielsweise tert. Butyl, bedeuten.

Derartige Verbindungen sind beschrieben in EP-A-0 162 632, US-A-4 908 225, EP-A-0 393 479, EP-A-0 360 617, EP-A-0 291 930, EP-A-0 280 272, EP-A-0 255 925, EP-A-0 251 326, EP-A-0 180 655, EP-A-0 141 377, US-A-4 939 061, US-A-4 623 606, US-A-4 590 141 und/oder charakterisiert durch die CAS-Nummern 31714-55-3, 104815-18-1, 84179-68-8, 110941-75-8, 32517-36-5, 38833-00-00, 95692-86-7, 85414-43-3, 136709-14-3, 135534-82-6, 135534-81-5, 127800-82-2, 114803-10-0, 114803-08-6.

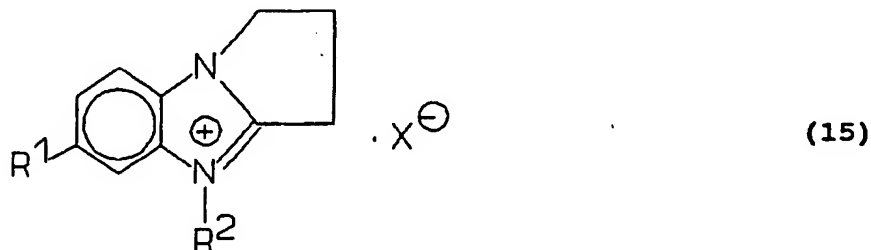
Beispiele für besonders bevorzugte Metallkomplexverbindungen der obigen Formel 13 sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M	Z
Cl	H	H	-	Cr	H ⁺
NO ₂	NO ₂	-CONHR ⁴	Phenyl	Cr	H ⁺ /Na ⁺ /NH ₄ ⁺
Cl	H	-CONHR ⁴	Phenyl	Fe	H ⁺ /Na ⁺ /NH ₄ ⁺
Cl	H	-CONHR ⁴	-(CH ₂) ₃ -N ⁺ (CH ₃) ₃	Cr	Cl ⁻
-SO ₂ NH ₂	H	H	-	Co	H ⁺ /Na ⁺ /NH ₄ ⁺

11.

Benzimidazolone wie beschrieben in EP-A-0 347 695, insbesondere solche der Formel 15



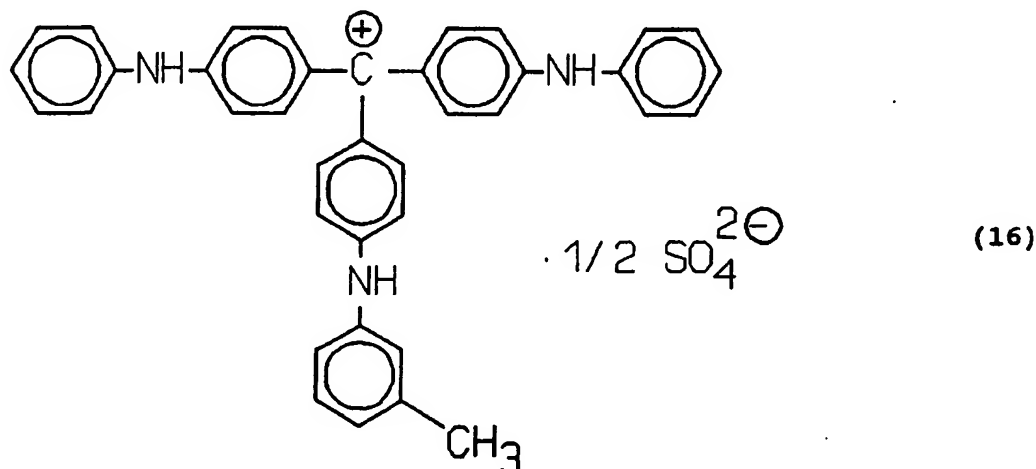
worin

R¹ Alkyl mit 1-5 C-Atomen und R² Alkyl mit 1-12 C-Atomen und X ein Äquivalent eines Anions, insbesondere ein Chlorid- oder tetrafluorborat-Anion ist (als Beispiel sei genannt die Verbindung mit R¹ = CH₃ und R² = C₁₁H₂₃).

oder Azine der folgenden Colour Index-Nummern: C.I. Solvent Black 5, 5:1, 5:2, 7, 31 und 50; C.I. Pigment Black 1, C.I. Basic Red 2 und C.I. Basic Black 1 und 2.

Vorzugsweise enthält der Werkstoff als Ladungssteuermittel eine oder mehrere verschiedene Verbindungen aus folgenden Klassen: Triphenylmethane der Formel 1; Diallylammoniumverbindungen der Formel 5 und die daraus erhältlichen polymeren Ammoniumverbindungen der Formel 6; Arylsulfide-Derivate der Formel 7; Metallkomplexverbindungen der Formeln 12 und 13.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Elektretfasern, deren Werkstoff als Ladungssteuermittel eine Verbindung der Formel 1 enthält, worin R¹ und R³ Phenylamino und R² 3-Methyl-phenylamino und X⁻ ein Sulfatäquivalent ist. Diese Verbindung, bekannt als C.I. Solvent Blue 124, entspricht der folgenden Formel 16:



Besonders bevorzugt sind auch erfindungsgemäße Elektretfasern, deren Werkstoff als Ladungssteuermittel eine Verbindung der Formel 5 oder 6 enthält, worin R¹ und R² Methyl und X⁻ ein Tetraphenylborat-Anion ist.

Weiterhin sind besonders bevorzugt erfindungsgemäße Elektretfasern deren Werkstoff als Ladungssteuermittel eine Verbindung der Formel 7, worin R¹, R², R³ und R⁴ Propyl und R⁵ eine Disulfid-Brücke ist, oder der Formel 13, worin R¹ Chlor, R² Wasserstoff und Z ein Proton ist, enthält.

Die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Elektretfasern werden ermöglicht durch die Kombination der oben beschriebenen Werkstoffzusammensetzung mit den durch die bei der Formgebung angewendeten Bedingungen einzustellenden textiltechnischen Daten der Fasern. Es ist dabei überraschend, daß die Elektretfasern sich mit praktisch der gleichen Bandbreite textiltechnischer Eigenschaften herstellen lassen, wie die Fasern die aus dem entsprechenden Polymer ohne Ladungssteuermittel-Zusatz hergestellten wurden.

Die erfindungsgemäßen Elektretfasern haben einen Titer im Bereich von 0,02 bis 20 dtex.

Für den Fall der "Split-Film-Fasern" kommt ein durchschnittlicher Titer von 0,02 bis 30 dtex in Betracht, mit geringen Anteilen gröberer und feinerer Fasern.

Fasern mit einem Titer von 0,02 bis 1 dtex, insbesondere von 0,02 bis 0,5 dtex vorzugsweise durch die "splitting" Technik (nicht zu verwechseln mit der Split-Film-Technik) hergestellt. Dabei werden Bikomponentenfasern, die aus Elektretwerkstoff und einem in einem Lösungsmittel löslichen Werkstoff mit "Island in the Sea" - Querschnitte hergestellt werden und wobei der Elektretwerkstoff die Inseln bildet, mit dem betreffenden Lösungsmittel behandelt. Dabei lösen sich die löslichen Anteile der Bikomponentenfaser auf und es werden die außerordentlich feinen Inselfasern erhalten.

Die erfindungsgemäßen Elektretfasern sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß die Reißfestigkeit der Fasern 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 65 cN/tex, die Reißdehnung 10 bis 200 %, vorzugsweise 10 bis 60 %, insbesondere 20 bis 50 %, der Hitzeschrumpf, gemessen bei 200 °C trocken (S₂₀₀) 0 bis 50 %, vorzugsweise < 10 % beträgt.

Die textiltechnischen Daten Reißfestigkeit, Dehnung und Hitzeschrumpf werden in üblicher Weise bei der Herstellung durch Einstellung der Spinnengeschwindigkeit, der Verstreckung und der Fixierbedingungen bedarfsgerecht gesteuert.

Reißfestigkeiten von 20-30 cN/tex werden für Spezialanwendungen interessant, wo es darauf ankommt, daß die Fasern bei bestimmten Belastungen reißen können. Der übliche textile Anwendungsbereich erfordert Festigkeiten von ca 30-60 cN/tex. Technische Fasermaterialien dagegen müssen hohe Festigkeiten im Bereich bis etwa 80 cN/tex aufweisen.

Auch die Dehnung wird anwendungsspezifisch eingestellt. Für technische, hochfeste Garne werden geringe Dehnungen von etwa 10-15 % gefordert, normale textile Anwendungen sind auf Fasermaterialien mit einer Dehnung von ca. 20-40% eingestellt, für spezielle Anwendungen, z.B. zur Herstellung dreidimensional verformbarer textiler Flächegebilde, sind Garne mit möglichst hoher Dehnbarkeit, beispielsweise bis zu 200%, erwünscht.

Der Schrumpf der Fasermaterialien wird für übliche textile Anwendungen auf Werte unter 10 % eingestellt, für die Herstellung von Stapelfaservliesen z.B. auf < 5%. Es können jedoch auch ausgesprochene Hochschrumpf-Fasern für spezielle Anwendungen, z.B. zur Verdichtung oder Kräuseln von textilen Flächegebilden von Interesse sein.

Die erfindungsgemäßen Elektretfasern können einen Präparationsauftrag von 0 bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,15 Gew.%, aufweisen. Eine bevorzugte Ausführungsform präparierter erfindungsgemäßer Elektretfasern besteht darin, daß sie eine hydrophobe Präparation aufweisen, insbesondere eine solche, die als hydrophobierendes Agens Wachs, ein Fluortensid und/oder ein Fluorpolymer wie z.B. Polytetrafluorethylen, enthält.

Wie oben bereits angedeutet können die erfindungsgemäßen Elektretfasern in verschiedenen Formen als lineare oder flächenförmige Gebilde vorliegen. Insbesondere können sie in Form von Multifilamentgar-
nen, Kabel und Vliesen vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Multifilamentgarne haben je nach geplantem Einsatz in der Regel Titer von 20 bis 500 dtex und 10 bis 200 Kapillaren und weisen im wesentlichen die oben angegebenen textiltechnischen Werte der erfindungsgemäßen Elektretfasern auf. Selbstverständlich können die Garne auch als Mischgarne mit anderen synthetischen aber auch natürlichen Fasern vorliegen, wobei sich die Nicht-Elektretfasern nicht nur bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften, sondern auch bezüglich ihrer üblichen textiltechnischen Eigenschaften, wie Reißfestigkeit, Reißdehnung, Schrumpfverhalten u.s.w. von der erfindungsgemäßen Elektretfasern unterscheiden können.

Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn Spezialeffekte, wie z. B. Hochbauscheffekte, Schlingen-

garn-Effekte, Kern-Mantel-Strukturen u.dgl. erzeugt werden sollen, oder wenn die Garne Schmelzfasern enthalten sollen, damit sie sich bei einer Erhitzung versteifen.

Kabel sind Multifilamentstränge mit einigen Tausend bis einigen Millionen Einzelkapillaren, wobei die Auswahl innerhalb dieses Bereichs im Hinblick auf die geplante Endanwendung erfolgt.

- 5 In Form von Kabeln können die erfindungsgemäßen Elektretfasern den weiteren Be- und Verarbeitungsstufen, z.B. der Kräuselung, der Verstreckung, der Fixierung, der Ausrüstung, der Färbung u.s.w. zugeführt werden.

Auch können die erfindungsgemäßen Elektretfasern in Form von Kabeln leicht gelagert werden.

- Die Vliese aus den erfindungsgemäßen Elektretfasern stellen eine besonders wertvolle Form dieser
10 Fasern dar. Sie werden im Einzelnen weiter unten beschrieben. Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt in der Herstellung von Feinstaubfiltern.

Die erfindungsgemäßen Elektretfasern können selbstverständlich auch in Kombination mit einem Nichtelektret-Material als Zweikomponentenfasern vorliegen.

- Dabei können sie beispielsweise als Bikomponentenfaser mit Kern/Mantel-Struktur mit einem Kern aus
15 Elektretwerkstoff der im Anspruch 1 angegebenen Zusammensetzung und einem Mantel aus niedriger schmelzendem Polymermaterial vorliegen.

Derartige Fasern können mit besonderem Vorteil zur Herstellung von Endlos- oder Stapelfaservliesen, die durch Erwärmen gebondet werden können, eingesetzt werden.

- Die erfindungsgemäßen Elektretfasern können auch als Bikomponentenfaser mit Kern/Mantel-Struktur mit
20 einem Kern aus Normalfaser-Werkstoff, d.h. einem beliebigen spinnfähigen Polymermaterial, und einem Mantel aus Elektretwerkstoff der oben angegebenen Zusammensetzung vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Elektretfasern können auch mit anderen Fasermaterialien, z.B. mit Effektgarnen oder Schmelzfasern gemeinsam zu Vliesstoffen verarbeitet werden oder zu Mischgarnen, z.B. Commingel-Garn versponnen oder verblasen werden.

- 25 Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Elektretfasern durch Verspinnen eines fadenbildenden Werkstoffs aus der Schmelze oder aus einer Lösung in einem geeigneten Lösemittel, wobei in an sich bekannten Weise nach dem Nassspinn- oder dem Trockenspinnverfahren gearbeitet werden kann, erforderlichenfalls Abkühlung der ersponnenen Filamente, Abziehen mit einer Geschwindigkeit im Bereich von etwa 100 bis 8000 m/min, vorzugsweise von 1000 bis 5000 m/min
30 und daran anschließenden weiteren, üblichen Verfahrensschritten, wie erforderlichenfalls Verstreckung und je nach dem vorgesehenen weiteren Einsatz Wirrablage, Zusammenfassung zu Garnen oder Kabeln, Texturierung, Fixierung, Schnitt zu Stapelfasern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Werkstoff versponnen wird, der überwiegend ein fadenbildendes Polymerisat oder Polykondensat und 0,01 bis 30 Gew.-% (vorzugsweise 0,01 bis 10, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%), bezogen auf das Gewicht des
35 Werkstoffs, organischer oder metallorganischer Ladungssteuermittel enthält.

- Alternativ betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Elektretfasern durch Spalten von spaltbaren multilobalen Fasern, die längs der Faserachse sich erstreckende Segmente aus dem Elektretwerkstoff enthalten oder durch Matrixauflösung eines "Island in the Sea"-
40 Filaments dessen Inselbereiche aus dem Elektretwerkstoff bestehen, oder durch Spalten einer Folie aus dem Elektretwerkstoff, das ebenfalls dadurch gekennzeichnet ist, daß der Elektretwerkstoff überwiegend ein fadenbildendes Polymerisat oder Polykondensat und 0,01 bis 30 Gew.-% (vorzugsweise 0,01 bis 10, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%), bezogen auf das Gewicht des Werkstoffs, organischer oder metallorganischer Ladungssteuermittel enthält.

- Als weitere Alternativen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Elektretfasern kommen in Betracht das
45 Faser-Blasverfahren, wie es in der Deutschen Patentanmeldung 19 64 060 beschrieben ist oder das "Flash - Spinnen" im elektrostatischen Feld, wie es in der US-Patentschrift 3 319 309 beschrieben ist, jeweils unter Einsatz des erfindungsgemäß einzusetzenden Elektret-Werkstoffs.

- Beim Schmelzspinnen wird der Elektret-Werkstoff auf eine Temperatur von etwa 30-50 °C über dem Schmelzpunkt des Polymers erwärmt und die Schmelze in üblicher Weise durch Spinn Düsen extrudiert. Die
50 Temperatur der Schmelze wird innerhalb des angegebenen Bereichs so gewählt, daß sich ein optimaler Fluß des Werkstoffs einstellt der bei nicht zu hohem Spinnndruck die für die Orientierung der Filamente erforderlichen Scherkräfte aufzubauen gestattet.

Beispielsweise wird ein Werkstoff, der überwiegend aus Polypropylen besteht, bei etwa 260 °C, ein Werkstoff auf Basis Polyester bei ca. 280-310 °C versponnen.

- 55 Wird das Polymer aus der Schmelze versponnen, so müssen die aus den Spinnöffnungen abgezogenen Filamente durch Abkühlung verfestigt werden. Die Abkühlung kann in jeder bekannten Weise ausgeführt werden und ermöglicht auch bei der Verarbeitung des Elektretwerkstoffs die gezielte Steuerung der Filamenteigenschaften. So ist z.B. eine Verzögerung der Abkühlung durch einen Rechauffeur möglich, wenn

Fasern mit einer speziellen Schrumpf/Festigkeitscharakteristik hergestellt werden sollen oder es kann eine scharfe asymmetrische Anblasung erfolgen wenn selbstkräuselnde Fasern hergestellt werden sollen. Insbesondere für die Herstellung feiner Einzeltiter unter 1 dtex empfiehlt sich dagegen eine sog. Zentralanblasung, die eine besonders gleichmäßige und damit spannungsfreie Abkühlung der Filamente gewährleistet.

5 Das Erspinnen der erfindungsgemäßen Elektretfasern aus Lösungen des Werkstoffs in einem geeigneten Lösemittel erfolgt ebenfalls nach gut bekannten Verfahren. Dabei können prinzipiell die gleichen Bedingungen gewählt werden wie bei Normal-Polymeren. Die Verfestigung der aus der Spinnndüse austretenden Lösung kann, beim Trockenspinnen, durch Verdampfen des Lösemittels oder, beim Naßspinnen, durch Ausfällung des Werkstoffs in Fadenform in einem Fällbad erfolgen.

10 Hierbei ergeben sich Vorteile insbesondere hinsichtlich der Werkstoffzusammensetzung. Es können dann nämlich auch solche Werkstoffe eingesetzt werden, die ein Ladungssteuermittel enthalten, welches bei der Schmelztemperatur des Polymermaterials nicht beständig ist.

Bei den genannten Spinnverfahren können außer Spinnndüsen mit runden Spinnöffnungen auch solche mit Profilöffnungen eingesetzt werden und es können durch an sich bekannte Spezialanordnungen oder
15 -Gestaltungen der Öffnungen Mehrkomponentenfilamente in Seite an Seite - Anordnung oder vom Kern-Mantel-Typ ersponnen werden.

Spinnabzugsgeschwindigkeiten herab bis zu 100 m/min werden hauptsächlich zur Herstellung von Titern oberhalb 4 dtex benutzt. Wirtschaftlich interessanter sind Spinnabzugsgeschwindigkeiten zwischen 1000 und 5000 m/min, wobei insbesondere sehr feine Titer bei den höchsten Geschwindigkeiten dieses Bereichs
20 ersponnen werden.

Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verspinnenden Werkstoffs geschieht durch homogenes Einarbeiten der Ladungssteuermittel in das Polymermaterial aus dem der Werkstoff überwiegend besteht. Besonders vorteilhaft ist es dabei, das Ladungssteuermittel in Form eines Masterbatch einzusetzen.

Die ersponnenen Filamente werden in der Regel einer Verstreckung unterworfen, deren Ausmaß
25 einerseits von der Spinnorientierung der Filamente, andererseits von den gewünschten Festigkeits und Dehnbarkeitseigenschaften bestimmt wird. Während Filamente die bei Spinnengeschwindigkeiten unter 1000 m/min erhalten wurden einer kräftigen Verstreckung bedürfen, wenn sie zu textilen Garnen oder Flächengebilden verarbeitet werden sollen, nimmt das Ausmaß der erforderlichen Verstreckung mit steigender Spinnengeschwindigkeit stetig ab, da diese Filamente schon eine relativ hohe Spinnorientierung aufweisen.

30 Feinsttiter, die bei den höchsten Geschwindigkeiten dieses Bereichs ersponnen werden, stellen daher vollorientierte Filamente (so. FOY) dar und bedürfen keiner Nachverstreckung.

Sollen hochfeste Filamente hergestellt werden, so ist eine Verstreckung bis auf eine Reißdehnung von ca. 10 % und darunter üblich, für besonders dehnbare Filamente, z.B. zur Herstellung von tiefziehfähigen Flächengebilden, ist die Verstreckung nur gering und wird so bemessen, daß sich Reißdehnungen von bis
35 zu 200 % ergeben.

Die Filamente können der Verstreckung entweder in Form von Multifilamentgarnen oder in Form von Kabeln unterworfen werden.

Die zur Verstreckung erforderliche Fadenspannung kann durch Galetten oder aber durch Verstreckdüsen oder Streckeschächte erzeugt werden. Während Galetten die Filamente bzw. Garne durch Reibung an
40 der drehenden Galettenoberfläche mitziehen, werden in Verstreckdüsen oder Streckeschächten die Filamente durch einen starken Luftstrom mitgerissen.

Eine besondere Bedeutung kommt den Streckeschächten bei der Wirrablage von Filamentmaterial zur Herstellung von Wirrvliesen, insbesondere von "Spunbonds" zu.

Die Verstreckung kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur, insbesondere oberhalb des
45 Glasübergangspunktes ausgeführt werden. Eine sog. Kaltverstreckung führt in der Regel zu speziellen hochschrumpfenden Filamenten, die Heißverstreckung führt zu Filamenten, die übliche textiltechnisch zweckmäßige Schrumpfwerte von 0 bis 10 % aufweisen.

Die Verstreckung der Filamentmaterialien kann in bekannte Weise ein oder mehrstufig erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Elektretfasern können auch mit allen bekannten Texturierungen versehen
50 werden. So ist es möglich, die Filamente, vorzugsweise in Kabelform, einer Stauchkammerkräuslung zu unterwerfen; sie können bei Vorliegen feinerer Faserbündel durch Verwirbelungsdüsen mit oder ohne Überfütterung eines Teils der zugeführten Fasern zu mehr oder weniger geschlossenen Garnen oder auch zu Effektgarnen oder auch zu Schlingengarnen verwirbelt werden oder sie können der Falschdrahttexturierung oder auch der Streck-Falschdrahttexturierung unterworfen werden.

55 Weitere textiltechnische Ausgestaltungen der Multifilamentgarne ergeben sich wenn die erfindungsgemäßen Elektretfasern in Kombination mit Fasern unterschiedlichen Schrumpfs zu Bikomponentengarnen versponnen werden, bei denen die Auslösung des Schrumpfs zu einer spontanen Kräuslung führt.

Auch die bereits oben erwähnten Seite-an-Seite Bikomponentenfasern mit einem Elektretanteil können bei

Wahl einer Komponente mit einer von dem Elektretmaterial unterschiedlichen Schrumpfcharakteristik durch Auslösung des Schrumpfs gekräuselt werden.

Eine besonders bevorzugte Form für die erfindungsgemäßen Elektretfasern ist, wie bereits oben gesagt, die Form von Vliesen.

- 5 Diese Vliese können nämlich mit besonderem Vorteil zur Herstellung hochwirksamer und besonders langlebiger Staubfilter, insbesondere von Feinstaubfiltern, eingesetzt werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß es gelingt, hohe textiltechnische Eigenschaften, insbesondere Stabilität und eine sehr variable Konstruktion mit einer sehr beachtlichen Verlängerung der Halbwertszeit der elektrischen Ladung zu kombinieren, wenn das Fasermaterial des Vliesstoffs erfindungsgemäße Elektretfasern enthält oder daraus besteht.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Vliesstoff, der aus Synthefasern besteht oder solche enthält, wobei dieser Vliesstoff zumindest zum Teil aus erfindungsgemäßen Elektretfasern aufgebaut ist.

- 15 Der Anteil der Elektretfasern im Vliesstoff, der diesem die gewünschte Eigenschaftskombination vermittelt, kann u.U. überraschend klein sein.

Oft ergibt sich ein merklicher wirtschaftlicher und technischer Vorteil bereits bei einem Vliesstoff, der mindestens 10 % Elektretfasern enthält.

- In der Regel ist es zweckmäßig, einen Vliesstoff einzusetzen, der 50 - 100 % Elektretfasern enthält, wobei die höchsten technischen Anforderungsprofile naturgemäß mit Vliesstoffen erfüllt werden können, die zu 20 100 % aus Elektretfasern bestehen.

Die Titer der Synthefasern der erfindungsgemäßen Vliesstoffe und der ggf. daraus hergestellten Erzeugnisse, insbesondere der Staubfilter, liegen in dem für diese Anwendungen üblichen Bereich.

- Von Fall zu Fall kann es zweckmäßig sein, Mischtitern einzusetzen, insbesondere können bei solchen Vliesstoffen, die nicht zu 100 % aus Elektretfasern bestehen, Elektretfasern und Normalfasern verschiedene 25 Titer haben.

Die Synthefasern können Endlofasern oder Stapelfasern, zweckmäßigerweise mit Stapellängen von 0,2 - 200 mm, sein.

- Dabei liegen Vliese aus Endlofasern vorzugsweise in Form von Spunbonds vor, Stapelfasern mit Stapellängen unter 20 mm werden zweckmäßigerweise durch Naßlegeverfahren, Stapelfasern mit Stapellängen über 30 20 mm zweckmäßigerweise durch Kardieren zu Vliesen verarbeitet.

Es ist jedoch auch ohne weiteres möglich, Vliesstoffe einzusetzen, die sowohl Endlos- als auch Stapelfasern enthalten. So läßt sich z.B. in vielen Fällen die gewünschte Eigenschaftskombination eines Filamentvliesstoffes (ein solcher besteht aus Endlofilamenten) durch Einmischen eines geeigneten Anteils von Elektret-Stapelfasern einstellen.

- 35 Weiterhin kann es zweckmäßig sein Vliese herzustellen aus Mischungen von zwei oder mehreren Sorten erfindungsgemäßen Elektretfasern, wobei jede Sorte ein anderes der oben genannten Ladungssteuermittel enthält.

Selbstverständlich können auch Mischungen von Elektret-Stapelfasern und normalen Stapelfasern zu einem Spinnfaservlies in Wirrlage abgelegt werden.

- 40 Diese Ablage kann, wie üblich, durch trockenes oder nasses Ablegen erfolgen. Das Trockenlegen der Stapelfasern erfolgt in der Regel auf der Kreppe, die Ablage von Endlofasern nach dem Spunbondverfahren unmittelbar nach dem Ausspinnen. Dabei können die ersponnenen Filamente noch einen Streckschacht durchlaufen, in dem sie verstreckt werden und auf eine für die Ablage auf dem laufenden Sieb vorteilhafte Geschwindigkeit beschleunigt werden. Eine Verfestigung der Spunbonds erfolgt in der Regel durch eine 45 Kalandrpassage der frisch abgelegten Filamentmasse.

Die geeigneten Synthefasern bestehen im allgemeinen aus den oben angegebenen spinnfähigen Polymeren, insbesondere aus Polyamid, Polyacrylnitril, Polyethylen, Polypropylen oder Polyester. Bevorzugt sind Synthefasern aus Polyester, insbesondere aus Polyethylenterephthalat, und aus Polypropylen.

- 50 Die Verfestigung der Vliesstoffe kann prinzipiell in jeder bekannten Weise erfolgen. So ist es beispielsweise möglich, das Vlies durch einen Binder zu verfestigen mit dem das Vlies imprägniert wird und der anschließend ausgehärtet wird oder der Binder kann ein Schmelzbinder sein, der z.B. in Pulverform oder in Form von Binderfäden in das Vlies eingearbeitet wird, und der das Vlies unter Wärmeeinwirkung zum Vliesstoff verfestigt.

- 55 Die Verfestigung des Vlieses zum Vliesstoff kann auch durch Kalandrierung erfolgen, wobei teils eine mechanische Verfilzung der Filamente, teils eine autogene Verschweißung an den Kreuzungspunkten eintritt.

Das Schmelzkleber-Material kann selbstverständlich auch als eine Komponente einer Seite-an-Seite Bikom-

ponentenfaser oder als Mantel einer Kern-Mantel-Bikomponentenfaser in das Vlies eingebracht werden. Als vorteilhaft haben sich erfindungsgemäße Vliesstoffe erwiesen, die mechanisch verfestigt worden ist. Unter einer mechanischen Verfestigung ist zum Beispiel das Nadeln zu verstehen oder auch z.B. hydromechanische Verfestigung, wie sie z.B. in der EP-A-0 108 621 beschrieben ist.

5 Eine Kombination der verschiedenen Verfestigungsarten kann nach Bedarf ebenfalls erfolgen.

Das Flächengewicht der erfindungsgemäßen Vliesstoffe richtet sich natürlich nach dem geplanten Einsatz. In der Regel liegt es bei 5 bis 300 g/m², vorzugsweise bei 100 bis 250 g/m², kann aber für besondere Aufgaben auch darüber z.B. bei bis zu 1000 g/m² liegen.

10 Weitere bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Vliesstoffs sind ein Spunbond, insbesondere ein durch Nadeln oder Schmelzkleber verfestigtes Spunbond oder auch ein trocken oder nassgelegter durch Schmelzkleber verfestigter Stapelfaservliesstoff.

Gegebenenfalls kann der Vliesstoff auch mit einem anderen Textilmaterial z.B. einem weiteren Vliesstoff oder einem Textilmaterial definierter Garnlage, das ebenfalls aus Elektretfasern bestehen oder solche enthalten kann, kombiniert werden.

15 Insbesondere ist gelegentlich die Kombination mit stützenden und verstärkenden oder auch schützend abdeckenden Textilmaterialien erwünscht. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen elektretfaserhaltigen Vliese ein- oder insbesondere beidseitig mit einem schützenden Textilmaterial, z.B. einem Vliesstoff, insbesondere einem Feinvlies abgedeckt.

Insbesondere beim Einsatz der erfindungsgemäßen Vliese als Staubfilter ist oft die Kombination mit Grob- oder Tiefenfiltern zweckmäßig.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Vliesstoffe durch Wirrablage von synthetischen Endlos- oder Stapelfasern in an sich bekannter Weise (Vergl.: "Radko Krcema, Handbuch der Textilverbundstoffe", Deutscher Fachverlag GmbH (1970), Seite 53) auf einer bewegten Unterlage, oder durch Vliesbildung aus Stapelfasern auf der Krempel oder Karde, anschließende Verfestigung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zumindest ein Teil der abgelegten Synthesefasern Elektretfasern sind.

Bei der Herstellung von Spinnfaservliesstoffen, die erfindungsgemäß einen Anteil von Elektretfasern enthalten, kann eine Mischung von Elektretfasern und normalen Stapelfasern im gewünschten Mischungsverhältnis in an sich bekannter Weise trocken oder nach einem Naßlegeverfahren zum Vlies abgelegt und anschließend verfestigt werden.

Es ist aber auch möglich, Vliesstoffe aus endlosen Fasern und Stapelfasern zu erzeugen, indem man bei der Ablage der Endlosfasern eine Beimischung der Stapelfasern vorsieht. In diesem Fall können wahlweise die Endlosfasern oder die Stapelfasern ganz oder teilweise aus Elektretfasern bestehen.

Auch bei der Herstellung der Vliesstoffe nach dem Spunbondprozess ist es möglich, Normalfasern und Elektretfasern bei der Ablage zu mischen. Hierzu können beispielsweise die Elektretfasern gesondert hergestellt werden und aus Faserreservoirs, z.B. Spulengestellten, abgezogen und durch Blasdüsen in den auf die Ablage gerichteten Faserstrom der Normalfasern eingespeist werden, oder die Spinnbalken, die zur Erzeugung der Vliesfilamente dienen, können neben Spinnöffnungen für Normalfasern auch Spinnöffnungen für Elektretfasern aufweisen, wobei das Verhältnis der verschiedenen Spinnöffnungen und die Menge der daraus ersponnenen Filamente dem angestrebten Verhältnis von Normal- und Elektretfasern im Vliesstoff entspricht.

In der Regel werden zur Herstellung erfindungsgemäßer Vliesstoffe mindestens 10 Gew.-% Elektretfasern abgelegt oder eine Fasermischung, die mindestens 10 Gew.-% Elektretfasern enthält auf der Krempel oder Karde zum Vlies verarbeitet.

45 Vorzugsweise beträgt der Anteil der abgelegten Elektretfasern 50 bis 100%, und zur Erzielung der maximalen Effekte sind 75 bis 100 % der abgelegten Fasern Elektretfasern.

Die Verfestigung des Vlieses zum Vliesstoff erfolgt in an sich bekannter Weise unter Einsatz eines Binders, oder eines Schmelzbinders oder durch Kalandrieren oder, vorzugsweise, auf mechanischem Wege. Es ist jedoch auch möglich, verschiedene dieser Verfestigungsverfahren miteinander zu kombinieren.

50 Binder können z. B. Polymerlösungen oder -Dispersionen oder Latices sein, die auf das Vlies durch Imprägnieren oder Aufsprühen appliziert werden und die nach dem Verdampfen der flüssigen Phase an den Kreuzungspunkten der Filamente "Bindesegele" ausbilden.

Es können aber auch Duroplastbinder eingesetzt werden, die, ggf. bei einer Wärmebehandlung, aushärten und die Faserkreuzungspunkte fixieren. Auch Schmelzbinders, die z.B. in Form von Pulvern oder vorzugsweise in Form von Binderfasern dem Vlies einverleibt werden, und die beim Erwärmen des Vlieses über ihren Schmelzpunkt an den Faserkreuzungspunkten zusammenlaufen und Bindepunkte ausbilden, die nach dem Wiederabkühlen das Vlies zum Vliesstoff verfestigen, können mit gutem Erfolg eingesetzt werden.

Eine ähnliche Verfestigung läßt sich durch das "autogene" Verschweißen der Vliesfilamente an ihren Kreuzungspunkten erzielen, wenn man das Vlies einer Kalandrierung in der Nähe der Schmelztemperatur der Vliesfilamente unterwirft.

Gute Ergebnisse ergibt auch eine mechanische Verfestigung z.B. durch Nadeln oder durch hydromechanische Verfestigung, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 108 621 beschrieben ist. Hierbei tritt keinerlei chemische oder thermische Belastung des Filamentmaterials ein, sodaß die vorteilhaften physikalischen Eigenschaften die den Filamenten aufgrund ihrer Herstellung, z.B. durch Schnellspinnen und Verstreckoperationen vermittelt werden, ungeschmälert auf den Vliesstoff übertragen werden.

Zur Herstellung einer Kombination eines erfindungsgemäßen Vliesstoffs mit einem Textilmaterial definierter Garnlage ist der Vliesstoff mit diesem Textilmaterial so zu verbinden, daß keine Delaminierung eintreten kann. Diese Forderung läßt sich am besten erfüllen, wenn die Verbindung der Komponenten durch Nadeln, Kleben oder Nähen erfolgt.

Besonders bevorzugt ist die Herstellung derartiger Verbundstoffe durch Schusslegerascheltechnik.

Hierbei handelt es sich um eine Kettwirktechnik, bei der der Vliesstoff richtungsorientiert durch Garne, vorzugsweise hochfeste Garne mit oder ohne Elektretfaseranteil oder aus Elektretfasern, verstärkt ist. Diese Kettwirktechnik wird auf sogenannten Raschelmaschinen durchgeführt. Eine besonders geeignete Raschelmaschine zur Herstellung eines erfindungsgemäß ausgebildeten Verbundstoffes ist die vom Typ RS 3 MSU-V der Firma Karl Mayer, Textilmaschinenfabrik GmbH, Obertshausen.

Die Vliese, welche aus den erfindungsgemäßen Elektretfasern bestehen oder einen wirksamen Anteil an solchen enthalten, werden - wie bereits oben gesagt - mit besonderem Vorteil zur Herstellung von Feinststofffiltern benutzt.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch diese Anwendung der Elektretfasern und der sie enthaltenden Textilmaterialien insbesondere Vliesstoffe.

Aus Herstellungstechnischen Gründen kann es vorteilhaft sein, die Fasern vor der Vliesbildung mit einer antistatischen Präparation zu versehen, die erst am Ende des Herstellprozesses, z.B. nach dem Konfektionieren der Filter, ausgewaschen wird.

Es hat sich hierbei überraschenderweise gezeigt, daß in vielen Fällen bei der Herstellung der Vliese als Antistatikum eine ungewöhnlich stark verdünnte Präparation oder sogar nur Wasser eingesetzt werden kann. Diese Ausführungsform des Herstellungsprozesses ist besonders umweltverträglich.

Anschließend werden die Filter dann gezielt, z.B. in einer Coronaentladung, elektrostatisch aufgeladen. Im übrigen hat es sich überraschenderweise gezeigt, daß bei der Herstellung der Vliese aus den erfindungsgemäßen Elektretfasern auf der Krömpel oder bei ihrem Einsatz als Filter aufgrund der Durchströmung mit Gasen durch triboelektrische Effekte in den meisten Fällen bereits eine ausreichende elektrische Aufladung der Vliese erfolgt, sodaß ein gesonderter Aufladungsschritt entfallen kann.

Die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die Ausführung der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1

Polyethylenterephthalat-Faserrohstoff wurde erfindungsgemäß modifiziert durch Vermischen mit soviel des Ladungssteuermittels der Formel 16 (C.I. Solvent Blue 124) in Form eines Masterbatches, daß die Konzentration des Solvent Blue 124 in der Spinnware 0,5 Gew.-% betrug. Dabei wurde das Masterbatch aus der hochkristallinen Form des Ladungssteuermittels hergestellt, deren Röntgendiagramm (Cu-K-alpha-Strahlung) einen starken Reflex bei $2\theta^\circ = 18,47$, drei mittelstarke Reflexe bei $2\theta^\circ = 6,97$; $12,1$ und $13,9$ und schwache breite Reflexe bei $2\theta^\circ = 20,0$; $21,7$; $22,5$; $24,8$; $28,2$; $30,7$ und $32,2$ aufweist.

Der so hergestellte Werkstoff wurde nach konventioneller Schmelzspinn Technologie versponnen. Die Spinn temperatur betrug 285°C , die Spinnabzugsgeschwindigkeit lag bei 1500 m/min.

Die produzierte Spinnware wurde nach ebenfalls konventioneller Bandstraßentechnologie (Stauchkammerkräuselung, Fixierung und Schnitt) zu wollähnlichen, erfindungsgemäß modifizierten Stapelfasern mit einem Einzeltiter von 1,3 dtex verarbeitet.

Aus den hergestellten modifizierten Stapelfasern sowie aus Mischungen dieser Fasern mit Normalfasern (Titer der Normalfasern ebenfalls 1,3 dtex) und jeweils 20 Gew.-% Binfasern (Typ: Bikomponentenfaser Polyester/Co-polyester in Kern/Mantelaufbau mit einem Mantelschmelzpunkt von 110°C , Titer 3 dtex) in den unten angegebenen Zusammensetzungen wurden auf einer Versuchskrömpel Vliese hergestellt. Variiert wurde dabei das Flächengewicht (m) der Vliese und der Anteil der Normalfasern. Die Vliesverfestigung erfolgte thermisch bei 160°C und einer Verweilzeit von 3 Minuten.

Die Abscheideleistung der hergestellten Vliese wurden in einem konventionellen Filterprüfstand, der nach dem Prinzip der Streulichtmessung arbeitet, geprüft. Dabei wurden folgende Prüfparameter eingestellt:

EP 0 615 007 A1

Anströmgeschwindigkeit: 20 cm/s, wobei sich jeweils die unten angegebene Druckdifferenz DD ergab,
 Partikelmassenkonzentration: 50 mg/m³,
 Bestäubungszeit: variiert von 1 bis 3 Minuten,
 Teststaub: "ac fine" mit folgender Zusammensetzung:

5

Partikelgröße	Teilchen-Anteil [%]
0,3 - 0,5 µm	55,5
0,5 - 1,0 µm	17,3
1,0 - 3,0 µm	26,6
3,0 - 5,0 µm	0,5
> 5,0 µm	nicht relevant

10

15 Muster 1:

m = 200 g/m² ;
 DD = 23 Pa;
 80 Gew.-% erfindungsgemäß modifizierte Fasern;
 20 Gew.-% Bikomponenten-Bindefasern

20

Muster 2:

m = 200 g/m² ;
 DD = 26 Pa;
 40 Gew.-% erfindungsgemäß modifizierte Fasern;
 40 Gew.-% Normalfasern
 20 Gew.-% Bikomponenten-Bindefasern

25

30 Muster 3:

m = 200 g/m² ;
 DD = 25 Pa;
 80 Gew.-% Normalfasern
 20 Gew.-% Bikomponenten-Bindefasern

35

Muster 4:

m = 100 g/m² ;
 DD = 10 Pa;
 80 Gew.-% erfindungsgemäß modifizierte Fasern;
 20 Gew.-% Bikomponenten-Bindefasern

40

Muster 5:

m = 100 g/m² ;
 DD = 10 Pa;
 80 Gew.-% Normalfasern
 20 Gew.-% Bikomponenten-Bindefasern

45

50 Die mit diesen Vliesmustern erzielten Abscheideleistungen sind den folgenden Tabellen zu entnehmen:

55

Tabelle 1

5	Trenngrade der Muster 1 bis 5 nach einer Bestäubungszeit von 1 Minute.					
	Partikelgröße x [μm]	Trenngrad T(x) der Muster				
		1	2	3	4	5
	0,3	0,81	0,71	0,62	0,64	0,44
	0,5	0,85	0,77	0,70	0,71	0,52
10	1,0	0,89	0,82	0,77	0,77	0,61
	3,0	0,96	0,95	0,93	0,90	0,82
15	5,0	0,98	0,98	0,99	0,94	0,94

Tabelle 2

20	Trenngrade der Muster 1 bis 3 nach einer Bestäubungszeit von 2 Minuten.			
	Partikelgröße x [μm]	Trenngrad T(x) der Muster		
		1	2	3
	0,3	0,81	0,74	0,64
25	0,5	0,86	0,80	0,72
	1,0	0,90	0,86	0,79
	3,0	0,97	0,97	0,94
30	5,0	0,99	0,99	0,98

Tabelle 3

35	Trenngrade der Muster 1 bis 3 nach einer Bestäubungszeit von 3 Minuten.			
	Partikelgröße x [μm]	Trenngrad T(x) der Muster		
		1	2	3
40	0,3	0,81	0,77	0,65
	0,5	0,86	0,82	0,73
	1,0	0,90	0,87	0,81
45	3,0	0,98	0,97	0,95
	5,0	1,00	1,00	0,99

50 Beispiel 2

Wie im Beispiel 1 wurde Polyethylenterephthalat-Faserrohstoff erfindungsgemäß modifiziert mit dem Ladungssteuermittel der Formel 16 (C.I. Solvent Blue 124). Die Mischung erfolgte wie im Beispiel 1, wobei hier jedoch soviel des Masterbatches eingesetzt wurde, daß die Konzentration des Solvent Blue 124 in der Spinnware 1,0 Gew.-% betrug. Dabei wurde auch hier wieder die im Beispiel 1 eingesetzte, hochkristalline Form des Ladungssteuermittels verwendet.

Analog Beispiel 1 wurde der so erhaltene Werkstoff versponnen, wobei in diesem Fall ein Titer von 1,7 dtex hergestellt wurde.

Aus dem Fasermaterial wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, ein Vlies mit einem Flächengewicht von 200 g/m² und einem Binfaseranteil von 20 Gew.-% (Bikomponentenfaser wie in Beispiel 1) hergestellt und verfestigt.

Das so erhaltene Vlies wird im Folgenden als Muster 6 bezeichnet. Zum Vergleich wurde unter ganz gleichen Spinn- und Vliesbildungsbedingungen ein Vlies aus nicht mit Solvent Blue 124 modifizierten Polyethylenterephthalat hergestellt. Dieses Vlies wird im Folgenden als Muster 7 bezeichnet.

Die Abscheideleistungen dieser beiden Vliesmuster werden in der folgenden Tabelle 4 einander gegenübergestellt.

10

Tabelle 4

Trenngrade T(x) der Vlies-Muster 6 (erfindungsgemäß) und 7 (Vergleich) nach einer Bestäubungszeit von 1 bis 10 Minuten.											
Partikel-Große x[μm]		0,3		0,5		1,0		3,0		5,0	
Vlies-Nummer		6	7	6	7	6	7	6	7	6	7
Bestäubungszeit [min.]	1	0,89	0,81	0,92	0,86	0,96	0,89	0,98	0,95	1,00	0,98
	2	0,88	0,78	0,91	0,84	0,94	0,88	0,98	0,96	0,99	0,99
	3	0,92	0,80	0,95	0,86	0,96	0,90	0,99	0,97	1,0	0,99
	4	0,92	0,78	0,94	0,85	0,96	0,89	0,99	0,96	1,00	0,99
	5	0,91	0,76	0,94	0,83	0,96	0,87	0,99	0,96	0,99	0,99
	6	0,90	0,74	0,94	0,82	0,95	0,86	0,99	0,95	1,00	0,98
	7	0,90	0,72	0,93	0,80	0,95	0,85	0,99	0,95	1,00	0,98
	8	0,89	0,70	0,93	0,78	0,95	0,84	0,98	0,95	1,00	0,98
	9	0,88	0,68	0,92	0,76	0,94	0,83	0,99	0,95	1,00	0,98
	10	0,87	0,66	0,91	0,75	0,93	0,82	0,99	0,94	1,00	1,00

Die Tabelle 4 zeigt besonders deutlich die erhebliche Verbesserung der Abscheideleistung für Feinstäube nach längerer Bestäubungszeit, die durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Vliesmaterials erzielt wird.

Die folgende Tabelle 5 zeigt, daß das erfindungsgemäße Vliesmaterial überraschenderweise auch nach einer Entladung durch eine Wasserbehandlung seine sehr guten Abscheideleistungen beibehält ohne daß eine externe Aufladung erfolgen muß.

40

Tabelle 5

Trenngrad T(x) des Vliesmusters 6 nach Eintauchen in Wasser und anschließende Trocknung.		
Partikelgröße x [μm]	Trenngrad T(x) des Vliesmusters 6 nach Wasserbehandlung	
	Bestäubungszeit: 1 Min.	Bestäubungszeit: 2 Min.
0,3	0,87	0,86
0,5	0,91	0,90
1,0	0,94	0,93
3,0	0,98	0,98
5,0	1,00	1,00

55

Beispiel 3

- Wird anstelle des im Beispiel 1 eingesetzten Ladungssteuermittels der Formel 16 ein solches der Formel 6 eingesetzt, worin R¹ und R² Methylgruppen sind, und X⁻ ein Tetraphenylborat-Anion ist, dessen mittleres Molgewicht, bestimmt über die Messung der Lösungs-Viskosität, ca. 300000 beträgt und das einen Schmelzpunkt/Zersetzungspunkt von 225 °C hat, und im Übrigen genau so gearbeitet, wie im Beispiel 1 beschrieben, so gelangt man zu einem Filtermaterial, das ebenfalls sehr gute Abscheideleistungen aufweist. Das in diesem Beispiel eingesetzte Ladungssteuermittel der Formel 6 kann nach der Beschreibung im Herstellungs-Beispiel 3 der DE-A-4 103 610 hergestellt werden.
- Die folgende Tabelle 6 zeigt den Trenngrad T(x) des mit diesem erfindungsgemäßen Ladungssteuermittel erhaltenen Vliesstoff-Filter.

Tabelle 6

Trenngrade T(x) des mit dem Ladungssteuermittel der Formel 6 erhaltenen Vliesstoff-Filter nach Bestäubungszeiten von 1 bis 10 Minuten.										
Partikelgröße [µm]	Trenngrad T(x) des Vliesstoff-Filter nach einer Bestäubungszeit von 1 bis 10 Minuten									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,3	0,85	0,84	0,83	0,81	0,80	0,78	0,75	0,75	0,74	0,72
0,5	0,90	0,89	0,87	0,87	0,86	0,85	0,83	0,83	0,82	0,80
1,0	0,93	0,92	0,92	0,91	0,91	0,89	0,88	0,88	0,87	0,86
3,0	0,98	0,98	0,97	0,96	0,98	0,96	0,96	0,97	0,97	0,96
5,0	0,99	0,99	0,99	0,98	1,00	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99

Patentansprüche

- Elektretfasern mit verbesserter Ladungsstabilität, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Werkstoff bestehen der überwiegend ein fadenbildendes Polymerisat oder Polykondensat und 0,01 bis 30 Gew.-% (vorzugsweise 0,01 bis 10, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%), bezogen auf das Gewicht des Werkstoffs, organischer oder metallorganischer Ladungssteuermittel enthält.
- Elektretfasern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das fadenbildende Polymerisat oder Polykondensat schmelzspinnbar ist.
- Elektretfasern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das fadenbildende Polymerisat oder Polykondensat lösungsspinnbar ist.
- Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff überwiegend ein fadenbildendes Polymerisat enthält aus der Gruppe der Polyolefine, der halogenierten Polyolefine, der Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polystyrol und Fluorpolymeren.
- Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff überwiegend ein fadenbildendes Polymerisat enthält aus der Gruppe Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polytetrafluorethylen und perfluoriertes Ethylen/Propylen-Copolymer.
- Elektretfasern gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff überwiegend ein fadenbildendes Polymerisat enthält aus der Gruppe Polyethylen und Polypropylen.
- Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff überwiegend ein fadenbildendes Polykondensat enthält aus der Gruppe der Polyester, Polycarbonate, aliphatischen oder aromatischen Polyamide, Polyimide, Polyetherketone (z. B. PEK und PEEK), Polyarylsulfide insbesondere Polyphenylsulfid, Polyacetale und Zelluloseester.

8. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff überwiegend ein fadenbildendes Polykondensat enthält aus der Gruppe der Polyester, Polyetherketone und Polyphenylensulfid.
- 5 9. Elektretfasern gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff überwiegend Polyalkylenterephthalat enthält.
10. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff überwiegend Polypropylen enthält.
- 10 11. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff ein Ladungssteuermittel enthält wie es in Tonern für elektrophotographische Prozesse enthalten ist.
- 15 12. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff als Ladungssteuermittel eine oder verschiedene Verbindungen aus folgenden Klassen enthält: Triphenylmethane; Ammonium- und Immoniumverbindungen; fluorierte Ammonium- und Immoniumverbindungen; biskationische Säureamide; polymere Ammoniumverbindungen; Diallylammoniumverbindungen; Arylsulfide-Derivate; Phenolderivate; Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen; Calix (n) arene; Metallkomplexverbindungen; Benzimidazolone; oder Azine, Thiazine oder Oxazine die im Colour Index als Pigments, Solvent Dyes, Basic Dyes oder Acid Dyes aufgeführt sind.
- 20 13. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet daß der Werkstoff als Ladungssteuermittel eine oder mehrere verschiedene Verbindungen aus folgenden Klassen enthält:
 25 Triphenylmethane der Formel 1; Ammonium- und Immoniumverbindungen der Formel 2; fluorierte Ammonium- und Immoniumverbindungen der Formel 3; biskationische Säureamide der Formel 4; Diallylammoniumverbindungen der Formel 5; die aus diesen erhältlichen polymeren Ammoniumverbindungen der Formel 6; Arylsulfide-Derivate der Formel 7; Phenolderivate der Formel 8; Phosphoniumverbindungen und fluorierte Phosphoniumverbindungen der Formeln 9 und 10; Calix(n)arene der Formel 11; Metallkomplexverbindungen der Formeln 12, 13 und 14; Benzimidazolone der Formel 15; oder Azine der folgenden Colour Index-Nummern: C.I. Solvent Black 5, 5:1, 5:2, 7, 31 und 50; C.I. Pigment Black 1, C.I. Basic Red. 2, C.I. Basic Black 1 und 2 und C.I. Oxidation Base 1; oder Thiazine der folgenden Colour Index Nummern: C.I. Basic Blue 9, 24 oder 25 und C.I. Solvent Blue 8; oder Oxazine der Colour Index Nummern C.I. Pigment Violet 23 C.I. Basic Blue 3, 10 oder 12; sowie die im Colour Index unter Basic Dye oder Acid Dye aufgeführten Azine Thiazine und Oxazine soweit sie die Spinn- und Verarbeitungstemperaturen des Elektret-Werkstoffs vertragen.
- 30 14. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff als Ladungssteuermittel eine oder mehrere verschiedene Verbindungen aus folgenden Klassen enthält:
 40 Triphenylmethane der Formel 1; Diallylammoniumverbindungen der Formel 5 und die daraus erhältlichen polymeren Ammoniumverbindungen der Formel 6; Arylsulfide-Derivate der Formel 7; Metallkomplexverbindungen der Formeln 12 und 13.
- 45 15. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff als Ladungssteuermittel eine Verbindung der Formel 1 enthält, worin R¹ und R³ Phenylamino und R² 3-Methyl-phenylamino und X⁻ ein Sulfatäquivalent ist.
- 50 16. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff als Ladungssteuermittel eine Verbindung der Formel 5 enthält, worin R¹ und R² Methyl und X⁻ ein Tetraphenylborat-Anion ist.
- 55 17. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff als Ladungssteuermittel eine Verbindung der Formel 7 enthält, worin R¹, R², R³ und R⁴ Propyl und R⁵ eine Disulfid-Brücke ist.

18. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff als Ladungssteuermittel eine Verbindung der Formel 13 enthält, worin R¹ Chlor, R² Wasserstoff und Z ein Proton ist.
- 5 19. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet daß sie einen Titer im Bereich von 0,02 bis 15 dtex haben.
20. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Reißfestigkeit der Fasern 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 65 cN/tex,
10 die Reißdehnung 10 bis 200 % vorzugsweise 10 bis 50 %, insbesondere 20 bis 30 %, der Hitzeschrumpf, gemessen bei 200 ° C trocken (S₂₀₀), 0 bis 50 %, vorzugsweise < 10 % beträgt.
21. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet daß sie einen Präparationsauftrag von 0 bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,08 Gew.% aufweisen.
- 15 22. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form von Multifilamentgarnen, Kabel und Vliesen vorliegen.
23. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Kombination mit einem Nichteletret-Material als Zweikomponentenfasern vorliegen.
- 20 24. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bikomponentenfaser mit Kern/Mantel-Struktur mit einem Kern aus Elektretwerkstoff der im Anspruch 1 angegebenen Zusammensetzung und einem Mantel aus niedriger schmelzendem Polymermaterial vorliegen.
- 25 25. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bikomponentenfaser mit Kern/Mantel-Struktur mit einem Kern aus einem beliebigen spinnfähigen Polymermaterial und einem Mantel aus Elektretwerkstoff der im Anspruch 1 angegebenen Zusammensetzung vorliegen.
- 30 26. Elektretfasern gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet daß sie einen Auftrag einer hydrophoben Präparation von 0 bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,15 Gew.% aufweisen.
- 35 27. Verfahren zur Herstellung der Elektretfasern des Anspruchs 1 durch Verspinnen eines fadenbildenden Werkstoffs aus der Schmelze oder aus einer Lösung in einem geeigneten Lösemittel, wobei in an sich bekannten Weise nach dem Nassspinn- oder dem Trockenspinnverfahren gearbeitet werden kann, erforderlichenfalls Abkühlung der ersponnenen Filamente, Abziehen mit einer Geschwindigkeit im Bereich von etwa 100 bis 8000 m/min vorzugsweise von 1000 bis 5000 m/min und daran anschließenden weiteren üblichen Verfahrensschritten, wie erforderlichenfalls Verstreckung und je nach dem vorgesehenen weiteren Einsatz Wirrablage, zusammenfassung zu Garnen oder Kabeln, Texturierung, Fixierung, Schnitt zu Stapelfasern, dadurch gekennzeichnet, daß ein Werkstoff versponnen wird der überwiegend ein fadenbildendes Polymerisat oder Polykondensat und 0,01 bis 30 Gew.-% (vorzugsweise 0,01 bis 10, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%), bezogen auf das Gewicht des Werkstoffs, organischer oder metallorganischer Ladungssteuermittel enthält.
- 40 28. Verfahren zur Herstellung der Elektretfasern des Anspruchs 1 durch Spalten von spaltbaren multilobalen Fasern, die längs der Faserachse sich erstreckende Segmente aus dem Elektretwerkstoff enthalten oder durch Matrixauflösung eines "Island in the Sea"- Filaments dessen Inselbereiche aus dem Elektretwerkstoff bestehen, oder durch Spalten einer Folie aus dem Elektretwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektretwerkstoff überwiegend ein fadenbildendes Polymerisat oder Polykondensat und 0,01 bis 30 Gew.-% (vorzugsweise 0,01 bis 10, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%), bezogen auf das Gewicht des Werkstoffs, organischer oder metallorganischer Ladungssteuermittel enthält.
- 50 29. Vliesstoff bestehend aus oder enthaltend Elektretfasern des Anspruchs 1.
- 55 30. Staubfilter bestehend aus oder enthaltend einen Vliesstoff des Anspruchs 29.

31. Verwendung der Elektretfasern des Anspruchs 1 zur Herstellung von Vliesstoffen.

32. Verwendung der Elektretfasern des Anspruchs 1 zur Herstellung von Staubfiltern.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 3273

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 315 083 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument * ---	1,11-15	D01F1/10 D01F8/00 H01G7/02 B01D39/16 D04H1/42
P,A	EP-A-0 548 826 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument * ---	1,11-14, 16	
D	& DE-A-41 42 541 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) ---		
A	EP-A-0 476 648 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument * ---	1,11-14, 16	
D	& DE-A-40 29 652 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) ---		
D,A	DE-A-40 31 705 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument * ---	1,11-14, 17	
D,A	EP-A-0 180 655 (HODOGAYA CHEMICAL CO. LTD.) * das ganze Dokument * ---	1,11-14, 18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 315 082 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument * ---	1,11-13	D01F H01G B01D D04H
D	& US-A-4 789 504 (HANS-TOBIAS MACHOLDT ET AL.) ---		
D,A	DE-A-35 09 857 (TOYO BOSEKI K.K.) ---		
A	DE-A-38 39 956 (TOYO BOSEKI K.K.) ---		
A	EP-A-0 375 781 (TORAY INDUSTRIES, INC.) ---		
		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24. Juni 1994	Prüfer Tarrida Torrell, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 (04.82) (P04C00)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 3273

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 421 (C-541)8. November 1988 & JP-A-63 151 326 (ASAHI CHEM IND CO LTD) 23. Juni 1988 * Zusammenfassung *		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8825, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 88-172123 & JP-A-63 110 716 (SHOWA DENKO KK) 16. Mai 1988 * Zusammenfassung *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24. Juni 1994	Prüfer Tarrida Torrell, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPF FORM 1500 (01/92) (P0402)